

STABILITÄTSBEZIEHUNGEN IM
SiO₂-REICHEN TEIL DES
CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ · SiO₂ ·
SYSTEMS

Werner Lindhuber

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STABILITÄTSBEZIEHUNGEN IM
 SiO_2 - REICHEN TEIL DES
 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ -
SYSTEMS

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von
Werner Lindhuber
München 1977

1. Berichterstatter: Prof.Dr. H.G. Huckenholz

2. Berichterstatter: Prof.Dr. D.D. Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.1977



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A.	Einführung	1
B.	Durchführung	5
I.	Methodik	5
II.	Ausgangsmaterial	6
III.	Apparaturen	8
IV.	Pufferung	9
V.	Auswertung	13
1.	Identifizierung der Phasen	13
2.	Auftretende Minerale	14
C.	Diskussion der Ergebnisse	26
I.	Die isobaren TX - Schnitte gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% und die resultierenden isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.	26
1 a.	Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei 1 atm. Gesamtdruck.	26
1 b.	Die isobar - isothermen Stabilitätsbezie- hungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei 1 atm. Ge- samtdruck und $T < 483^\circ \text{C}$, $T = 1050^\circ \text{C}$, $T = 1150^\circ \text{C}$, $T = 1180^\circ \text{C}$.	30

2 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 36

20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei

$P_{H_2O} = 2 \text{ kb}$ mit PtO_2 - Puffer.

2 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen 38

im SiO_2 - reichen Teil des $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 -$

$SiO_2 - H_2O$ - Systems bei $P_{H_2O} = 2 \text{ kb}$ und $T < 579^\circ C$,

$T = 800^\circ C$, $T = 900^\circ C$ unter PtO_2 - Puffer

3 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 42

Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{H_2O} =$

4 kb mit PtO_2 - Puffer.

3 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbezie- 44

hungen im SiO_2 - reichen Teil des $CaO - Al_2O_3 -$

$Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ - Systems bei $P_{H_2O} = 4 \text{ kb}$

und $T < 675^\circ C$, $T = 800^\circ C$, $T = 900^\circ C$ unter

PtO_2 - Puffer.

4 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 48

Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{H_2O} =$

6 kb mit PtO_2 - Puffer.

4 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbezie- 50

hungen im SiO_2 - reichen Teil des $CaO - Al_2O_3 -$

$Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ - Systems bei $P_{H_2O} = 6 \text{ Kb}$

und $T < 770^\circ C$, $T = 773^\circ C$, $T = 860^\circ C$ unter

PtO_2 - Puffer.

II. Die isobaren Zerfalls- und Schmelzkurven der 53

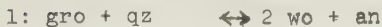
Paragenese $gran_{SS} + SiO_2$ im TX - Schnitt.

III.	Die isochemen Gleichgewichtskurven für die Reaktionen $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$, $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{L}$ und die Minimumschmelzkurve $T_{\text{S}_{\text{min}}} = f(P)$ im Schnitt gross 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew. Gew.%. 57
IV.	Druck - Temperatur - Diagramm für Zusammen- setzungen innerhalb des Konzentrationsraumes an - wo - gro - qz im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems. 59
D.	Petrologische Anwendung 62
E.	Zusammenfassung 68
F.	Tabellen 69
G.	Literaturverzeichnis 99

A. EINFÜHRUNG

Bei der Metamorphose kieselig — mergeliger Karbonatgesteine mit hinreichendem Aluminium- und Eisengehalt treten häufig Grossular - Andradit - Mischkristalle (= $\text{Grandit}_{\text{SS}}$ = $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$) und Quarz zusammen auf. Diese Paragenese ist nach den natürlichen Befunden auf mäßigtemperierte Bereiche der Kontakt- und Regionalmetamorphose beschränkt. In hochtemperierten Bereichen sind Grandite nicht mehr mit Quarz, sondern mit Anorthit (= $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Wollastonit (= CaSiO_3) vergesellschaftet. Die Druck(P) - Temperatur(T) - Bedingungen sind für diese Umwandlung maßgebend. Kennt man die PT - Werte für diese Umwandlung, so ist das Auftreten dieser Paragenesen bei der natürlichen Metamorphose ein Indiz für die dort herrschenden PT - Bedingungen. Die experimentelle Bestimmung dieser PT - Daten ist das Ziel dieser Arbeit.

In Marmoren, Amphiboliten, eisenarmen, mergeligen Kalksteinen, Kalksilikatfelsen und Skarnen sind die beteiligten Grandite sehr grossularreich. Die entsprechenden univarianten Gleichgewichtsreaktionen im SiO_2 - reichen Teil des Vierkomponentensystems¹⁾ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1)



(gro = Grossular, qz = Quarz, wo = Wollastonit, an = Anorthit, L = Schmelze, V = Dampfphase)

1) Da bei der Metamorphose solcher Gesteine meist eine Dampfphase mit vorwiegend H_2O beteiligt ist, kann diese zur Vereinfachung der zeichnerischen Darstellung weggelassen werden. Die Komponente H_2O muß dann nicht aufgetragen werden.

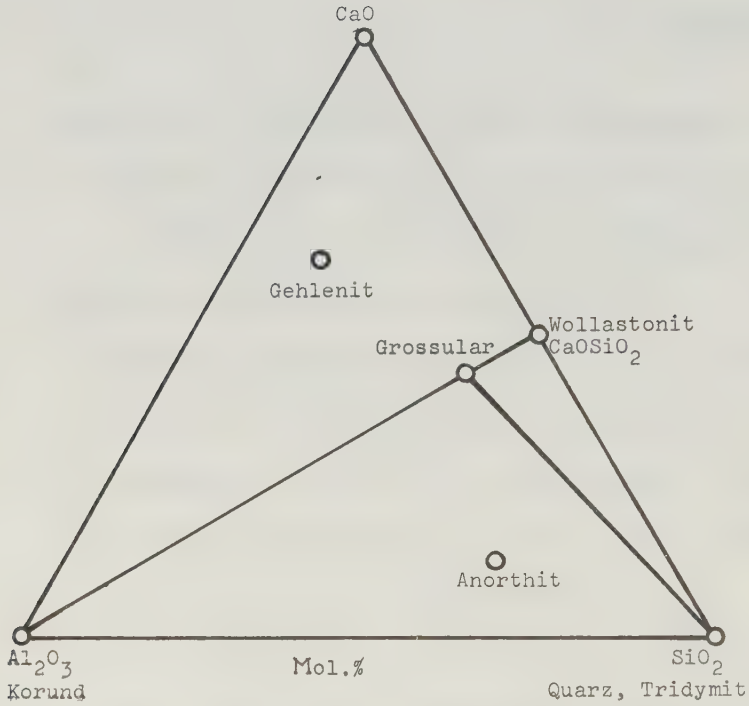
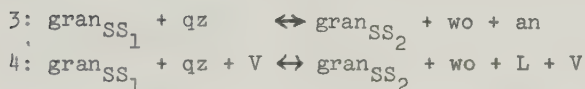


Abb. 1: Die Konode Grossular - Quarz im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - System.

wurden bereits mehrmals untersucht (Reaktion 1: Pistorius und Kennedy, 1960; Merrin, 1962; Newton, 1966; Hays, 1967; Boettcher, 1970; Huckenholz et al. 1975; Windom und Boettcher, 1976; Reaktion 2: Newton, 1966; Boettcher, 1970).

In eisenreichen, kieseligen Karbonatgesteinen sind die Grandite andraditreich. Die entsprechenden Reaktionen



(gran_{SS} = Granditmischkristall)

gehören in den SiO_2 - reichen Teil des FünfkompONENTEN-systems¹⁾ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2) und sind damit bivariant.

Um die Gleichgewichtsbedingungen für diese Reaktion festzulegen, wurde ein geeigneter Schnitt aus der Fläche Grossular - Andradit - Quarz im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems unter verschiedenen PT - Bedingungen untersucht.

CO_2 - Konzentrationen mit $X_{\text{CO}_2} < 0,3$ in der Dampfphase haben auf diese Reaktionen keinen Einfluß (Storre, 1970; Gordon und Greenwood, 1971) und brauchen deshalb vorerst nicht berücksichtigt werden. Jedoch spielt der Sauerstoffpartialdruck für die Stabilität eisenhaltiger Minerale eine entscheidende Rolle. So fanden Kurshakova (1970), Gustafson (1971) und Liou (1974) für Puffer, deren Sauerstoffpartialdruck unter dem von $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{FeO}_4$ liegt, die Zerfallsreaktion

and + qz + V $\leftrightarrow$ hed + wo + V

(and = Andradit; hed = Hedenbergit, $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$)

Für Untersuchungen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ muß deshalb unter definiertem Sauerstoffpartialdruck gearbeitet werden.

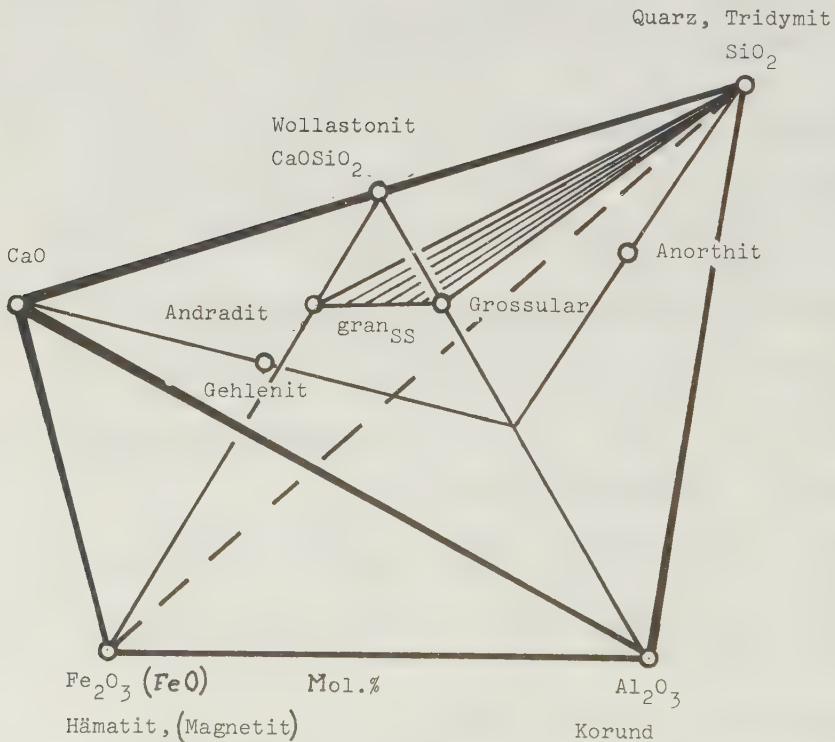


Abb. 2: Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mit der Fläche Grossular - Andradit - Quarz und den Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} - \text{qz}$.

B. DURCHFÜHRUNG

I. Methodik

Die zur Klärung dieser Stabilitätsbeziehungen notwendigen Untersuchungen wurden nach der "Abschreckmethode" durchgeführt. Dabei wird das natürliche oder synthetische Untersuchungsmaterial über längere Zeit den gewünschten Bedingungen (P,T) ausgesetzt, damit sich die stabilen Phasen ausbilden können. Durch schnelles Abschrecken der Proben werden diese Phasen dann "eingefroren" und stehen für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Die Versuchsdauer wird im Normalfalle so gehalten, daß die Bildung der stabilen Phasen und ihres Gleichgewichtes untereinander erreicht wird. Dies ist jedoch nicht immer möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist oftmals sehr gering. Besonders, wenn bei niedrigen Temperaturen und Fehlen einer Dampfphase die Diffusionsgeschwindigkeit klein ist, werden sehr lange Reaktionszeiten benötigt. Dazu kommt, daß bei diesen Untersuchungen den Gleichgewichtskurven große Bedeutung zukommt. Um diese Kurven in ihrer Lage als Funktion $f(P,T)$ genau zu bestimmen, wird bei gleichgewichtsnahen Bedingungen gearbeitet. Hier aber ist die treibende Kraft der Funktion, die freie Enthalpie ΔG , bereits sehr klein. Die Reaktion läuft nicht quantitativ ab. Die Richtung der Reaktion und die Lage der Gleichgewichtskurve müssen dann durch eine quantitative Beobachtung der Reaktionspartner auf beiden Seiten erfolgen.

II. Ausgangsmaterial

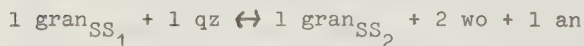
Die für die Untersuchungen erforderlichen homogenen Ausgangsmaterialien von bekanntem Chemismus wurden über Glasschmelzen aus Oxiden und Karbonaten gewonnen (Schairer, 1959).

Bei der Glasherstellung kamen folgende Chemikalien zur Verwendung

CaCO_3 pro analysi (99,99 % Rht.)	E. Merck AG. Darmstadt
Fe_2O_3 pro analysi (99,99 % Rht.)	E. Merck AG. Darmstadt
Al_2O_3 99,99 %	Koch-Light-Laboratories Colnbrook-Bucks-England
SiO_2 99,9999 %	Koch-Light-Laboratories Colnbrook-Bucks-England

Als Versuchsmaterial dienen dann diese Gläser unmittelbar oder die daraus bei 1050°C auskristallisierten Phasengemenge.

Bei der Wahl der stöchiometrischen Zusammensetzung (X) der Untersuchungsmaterialien wurde von der Reaktion 3



ausgegangen.

Das Molverhältnis von 1 : 1 zwischen gran_{SS} und qz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung fordert für die Randbedingung des reinen Grossulars ein Gewichtsverhältnis von ungefähr 7,50 : 1, für Andradit von ungefähr 8,46 : 1. Deshalb wird hier ein Schnitt (Abb. 3) gewählt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung einem Gewichtsverhältnis von genau 80 % Granat zu 20 % Quarz entspricht. Dadurch ist für die ge-

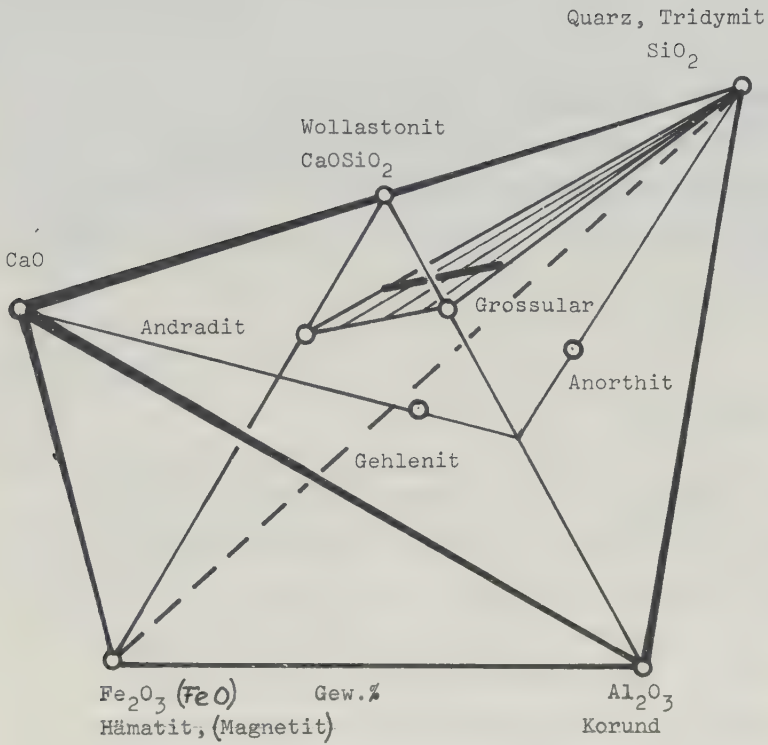


Abb. 3: Der Schnitt gros 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% (dicke Linie) im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - System.

nannte Reaktion bei allen Grossular - Andradit - Mischkristallen ein deutlicher Überschuß an SiO_2 gegeben.

In diesem Schnitt wurden insgesamt vierzehn Zusammensetzungen (Tab. 1) aus den Oxyden und Karbonaten zu Gläsern geschmolzen.

III. Apparaturen.

Die Durchführung der Untersuchungen bei Atmosphärendruck (anhydrisch) erfolgten in einfachen, senkrechtstehenden Rohröfen (Shepherd und Rankin, 1909; Schairer, 1959). Für die Versuche bei mäßigen Drucken (hydrisch) stand eine "Cold-Seal" - Autoklavenanlage (Luth und Tuttle, 1963) zur Verfügung. Ihr Arbeitsbereich wird durch die PT - abhängige Zerreißkurve der Autoklaven begrenzt. Die Arbeitstechnik für beide Anlagen wurde bereits ausführlich beschrieben (Lindhöber, 1971).

Für den Druck - Temperatur - Sektor oberhalb des Arbeitsbereiches der "Cold-Seal" - Bomben, wurde eine Gashochdruckapparatur mit innenbeheiztem Autoklaven (Bridgeman, 1949; Yoder, 1950; Seifert, 1970) aufgebaut. Hier können mit dem Druckmedium Argon Drucke und Temperaturen bis 11 kb und 1800°C erreicht werden. Die Probenvorbereitung entspricht der bei den "Cold-Seal" - Autoklaven.

Für die einzelnen Apparaturen gelten folgende Daten:

	<u>Regelgenauigkeit</u>	<u>Meßgenauigkeit</u>
Einfache Widerstandsöfen	$\pm 1^{\circ} \text{ C}$	$\pm 5^{\circ} \text{ C}$
"Cold-Seal"	$\pm 1^{\circ} \text{ C} / \pm 100 \text{ bar}$	$\pm 10^{\circ} \text{ C} / 100 \text{ bar}$
Innenbeheizter Autoklav	$\pm 1^{\circ} \text{ C} / \pm 50 \text{ bar}$	$\pm 5^{\circ} \text{ C} / 100 \text{ bar}$

IV. Pufferung.

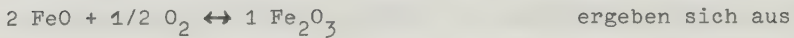
Für die Versuche in den "Cold-Seal" - Autoklaven und der innenbeheizten Gasapparatur werden die Versuchsmaterialien als geschlossenes System in Kapseln aus Edelmetall eingeschweißt. Der für Stabilitätsuntersuchungen an eisenhaltigen Proben notwendige definierte Sauerstoffpartialdruck wird über Feststoffpuffer eingestellt. Um das Eisen im dreiwertigen Zustand zu halten, kam Platindioxydpulver zur Anwendung. Dieses kann, da es gegen Silikate inert ist, direkt zum Versuchsmaterial gegeben werden. Für nicht inerte Puffer ist dies nicht möglich. Sie treten sofort mit den anderen Elementen in Reaktion. Das geschlossene System der Probe müßte dann in das ebenfalls geschlossene System Puffer + H_2O eingebracht werden. Dazu schweißt man zuerst die Probe in eine kleine Edelmetallkapsel ein. Diese wird dann zusammen mit dem Puffer in einer größeren Edelmetallkapsel gasdicht verschlossen. Die Anordnung puffert primär den Wasserstoffpartialdruck. Über die H^+ - Diffusion durch die Kapselwand stellt sich ein H^+ - Gleichgewicht zwischen beiden Systemen ein. Die H^+ - Konzentration beeinflusst

über die thermische Dissoziation ($2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$) die wässrige Phase in der Probekapsel und fixiert hierdurch sekundär den Sauerstoff- und Wasserdampfdruck in der Umgebung der Probe (Eugster, 1957; Eugster und Wones, 1962; Huebner, 1971).

Diese Wasserstoffdiffusion bringt aber auch große Nachteile in den Versuchsanordnungen der Hochdruckautoklaven mit sich. In den Druckmedien (z.B. H_2O , CO_2 , Argon) ist immer ein meßbarer Anteil von Wasserstoff enthalten. Dieser Wasserstoff diffundiert dauernd zur höheren Sauerstoffkonzentration des Puffersystems hin und reagiert dort zu Wasser. Die für das Puffergleichgewicht notwendigen Sauerstoffkonzentrationen werden ständig unterschritten. Der Puffer dient nur als Sauerstofflieferant und zerfällt dabei spontan. Man kann jedoch davon ausgehen, daß der Puffer durch diesen spontanen Zerfall den Sauerstoffpartialdruck nahe am Gleichgewichtsdruck hält. Die Pufferkapazität wird dabei sehr schnell abgebaut. Ist der Puffer als Sauerstofflieferant verbraucht, sinkt der Sauerstoffpartialdruck unkontrollierbar ab. Der Versuch muß deshalb rechtzeitig abgebrochen und falls notwendig mit neuem Puffer verlängert werden. Ist kein Puffer mehr in der Probe, dann wird das Autoklavensystem (Autoklav, Ofen, Probekapsel) als Puffer fungieren. Puffersysteme, deren Gleichgewichte nahe am Puffergleichgewicht des Autoklaven liegen, können deshalb durch dessen große Pufferkapazität in ihrer Haltbarkeit gestützt werden. Das gesamte System aus Autoklav, Ofen und Probenbehälter könnte

aber auch selbst als Puffer von unbegrenzter Haltbarkeit dienen. Puffersysteme, deren Sauerstoffpartialdruck stark von dem des Autoklaven abweicht, werden sehr schnell verbraucht. Deshalb treten bei der Pufferung mit Platinoxid große Schwierigkeiten auf. Dieser Puffer zeigt den beschriebenen spontanen Zerfall. Die Menge des Puffers ist durch die Abmessungen der Probekapsel begrenzt. Nach kurzen Versuchszeiten ist bei hohen Temperaturen der Puffer verbraucht. Bei entsprechend angesetzten Versuchen ist die Wasserbildung wägbare. Im Bereich über 1050°C , in Gegenwart von Schmelze bereits darunter, geht der Verbrauch des Platinoxides so schnell vor sich, daß bereits nach dreißig Minuten kein definierter Sauerstoffpartialdruck im Sinne des Platinoxidpuffers mehr herrscht. Als deutliches Indiz für den Abfall in reduzierende Bedingungen (für Fe^{3+}) kann das Auftreten von Magnetit und Hedenbergit gewertet werden (Liou, 1974). Beide Phasen wurden in vielen Versuchsprodukten oberhalb 1050°C festgestellt. Da dieser Temperaturbereich für das Verständnis der Metamorphose ohnehin von untergeordneter Bedeutung ist, konnte auf diese Untersuchungen dann verzichtet werden. Um im Schmelzbereich die Versuche ebenfalls bis zu dieser Temperatur auszudehnen, mußte der direkte Kontakt zwischen Platinoxid und Schmelze vermieden werden. Dazu wurde die Probe, wie bei der Pufferung mit nicht inerten Puffern, von diesem getrennt. Auf diese Weise reichte auch im Schmelzbereich bis ca 1050°C die Pufferkapazität für 2 - 3 Stunden Versuchszeit aus.

Unter dieser Voraussetzung stellt der Puffer dann durch seinen Sauerstoffpartialdruck ein bestimmtes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - Verhältnis ein. Die Werte der Gleichgewichtskonzentrationen für die Reaktion



$$K_c = \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]}{[\text{FeO}]^2 [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Unter dem Zerfallsdruck des PtO_2 , der in der Größenordnung von einer Atmosphäre liegt (Gmelin, 1942) ergibt sich ein großer Wert für $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$. Für niedrigere Sauerstoffpartialdrucke (z.B. Ni/NiO mit $f_{\text{O}_2} \approx 10^{-15} - 10^{-30}$ atm.) liegt das Gleichgewicht bei Werten, die sehr viel kleiner als eins sind, d.h. die Konzentration $[\text{FeO}]$ ist wesentlich größer als $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$.

Die bei einem definierten Sauerstoffpartialdruck stabilen eisenhaltigen Phasen weisen meist nicht das entsprechende $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - Verhältnis auf. Sie können gegen den äußeren Redox-Einfluß in ihrer Struktur ein anderes $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - Verhältnis aufrechterhalten. Die Stabilität solcher Phasen hängt jedoch trotzdem vom Sauerstoffpartialdruck ab. Die experimentelle Erfahrung zeigt, daß solche Minerale bei gleichen PT - Bedingungen nur innerhalb eines begrenzten Sauerstoffpartialdruckbereiches stabil sind. Die Struktur kann solche Differenzen ihres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - Verhältnisses

gegenüber den äußeren Redoxbedingungen nur innerhalb bestimmter Grenzen verkraften. Die Minerale wandeln sich außerhalb dieses Bereiches in Phasen um, deren $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - Verhältnis wieder besser in die Umgebung des neuen Partialdruckbereiches paßt. Deshalb wird durch die Pufferung mit Platinoxid die Bildung Fe^{3+} - haltiger Phasen (Andradit, Hämatit), durch die Pufferung über das Autoklavensystem (Ni, Cr, Mo, Fe) die Bildung Fe^{2+} - haltiger Phasen (Hedenbergit, Magnetit) begünstigt.

V. Auswertung.

1. Identifizierung der Phasen.

Die Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde mit dem Durchlichtpolarisationsmikroskop und dem Röntgendiffraktometer durchgeführt.

Im Subsolidusbereich treten die Phasengemenge immer als fein verwachsene Aggregate auf. Dadurch wird die Bestimmung mit dem Mikroskop kompliziert und das Röntgendiffraktometer muß zur eindeutigen Klärung herangezogen werden. Die Identifizierung geschieht durch Vergleich mit der ASTM - Kartei oder mit Diagrammen bekannter Phasen.

Im Schmelzbereich werden die Intensitäten beim Diffraktometrieren durch hohe Schmelzanteile oft sehr stark geschwächt, so daß die Identifizierung der Phasen stark er-

schwert wird. Hier bilden sich jedoch dann oftmals in der Schmelze idiomorphe Kristalle aus, die in lockerem Verband in der Glasmatrix schwimmen und dadurch eine gute Bestimmung mit den üblichen Hilfsmitteln der mineralogischen Durchlichtpolarisationsmikroskopie erlauben.

2. Auftretende Minerale.

An den stabilen Phasenassoziationen sind folgende Phasen beteiligt (Abb. 4):

Tiefquarz	= lqz,	SiO_2
Hochquarz	= hqz,	SiO_2
Tridymit	= trid,	SiO_2
Wollastonit	= wo,	$\alpha\text{-CaSiO}_3$
Pseudowollastonit	= pwo,	$\beta\text{-CaSiO}_3$
Anorthit	= an,	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Hedenbergit	= hed	$\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$
Grandit- Mischkristalle	= gran _{SS} ,	$\text{Ca}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Hämatit	= hem,	Fe_2O_3
Magnetit	= mt,	Fe_3O_4
Schmelze (Liquid)	= L,	variabel
Dampf (Vapor)	= V,	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{O}_2$

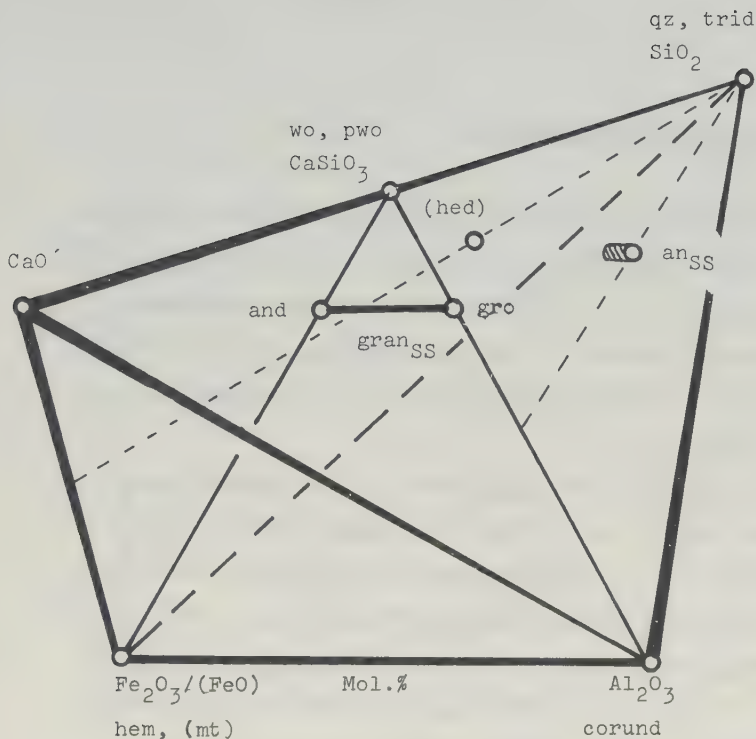


Abb. 4: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - System mit der Fläche

$\text{CaSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ und den Phasen

and	= Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
an	= Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
gran _{SS}	= Grossular - Andradit - Mischkristall	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
gro	= Grossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
hed	= Hedenbergit	$\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$
mt	= Magnetit	Fe_2FeO_4
pwo	= Pseudowollastonit	CaSiO_3
wo	= Wollastonit	CaSiO_3

Tiefquarz, Hochquarz, Tridymit:

Unter dem Mikroskop erscheint Tiefquarz in dünnen Splittern farblos und durchsichtig, in dickeren Körnern milchig weiß. Idiomorphe Kristalle wurden nicht beobachtet. Der Tridymit ist ebenfalls farblos. Er hat sehr geringe Licht- und Doppelbrechung. Im Schmelzbereich deuten sich manchmal hexagonale Kristalle an.

Alle SiO_2 - Modifikationen gehören zu den Gerüstsilikaten. Jede Modifikation hat mit der ihr eigenen Struktur einen zugehörigen PT. — abhängigen Stabilitätsbereich (Abb. 5). Sie können durch entsprechende Änderung dieser PT — Bedingungen ineinander umgewandelt werden. Diese Transformationen sind in beiden Richtungen möglich. Die Umwandlung Tridymit $\leftrightarrow$ Hochquarz verläuft sehr träge, so daß beide Minerale oft zusammen vorkommen, wobei eines davon metastabil ist. Die Umwandlung Hochquarz $\leftrightarrow$ Tiefquarz vollzieht sich spontan. Beim Abschrecken geht deshalb Hochquarz sofort (nicht unterkühlbar) in Tiefquarz über. Darum wurde in den Versuchsprodukten nie Hochquarz gefunden. Er muß aber trotzdem statt Tiefquarz für Versuchsbedingungen seines Stabilitätsbereiches als stabile Phase in die Ergebnisse eingehen. Die auftretende Form des Tridymits ist die hexagonale Hochtemperaturmodifikation (β_2 -Tridymit nach Deer, Howie, Zussman, 1963 bzw. S 4-Tridymit nach ASTM - Kartei).

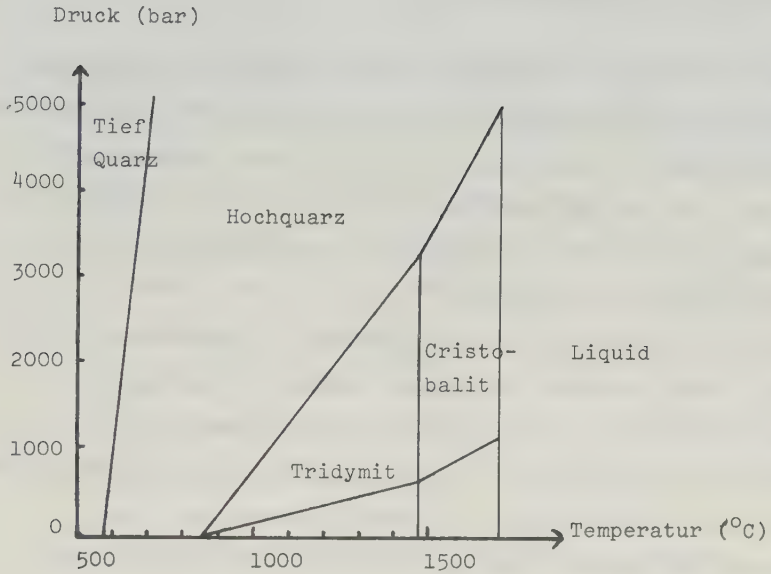


Abb. 5: Druck - Temperatur - Diagramm von SiO_2
(nach Bowen und Tuttle, 1958)

Wollastonit, Pseudowollastonit:

Unter dem Mikroskop erscheint der Wollastonit in blaßgelben gestreckten oft nadeligen Kristallen. Sehr häufig ist Zwillingbildung zu beobachten. Die Doppelbrechung des Wollastonites ist gering. Pseudowollastonit tritt in farblosen derbstengeligen, häufig blockigen Kristallen auf. Seine Doppelbrechung ist sehr hoch.

Beide Modifikationen des CaSiO_3 gehören zu den Kettensilikaten. Jede der beiden hat ihren eigenen PT - abhängigen Stabilitätsbereich. Die Umwandlung verläuft nahe am Gleichgewicht nicht quantitativ, so daß dort oftmals beide Modifikationen vorhanden sind. Die stabile Phase kann aber aufgrund der bereits experimentell bestimmten Umwandlungskurve

(Kushiro, 1963)

$\text{wo} + \text{V} \leftrightarrow \text{pwo} + \text{V}$ (Huckenholz und Yoder, 1974)

(Huang und Wyllie, 1975)

festgelegt werden. Bei hohen Temperaturen ($> 970^\circ\text{C}$) kann Wollastonit bis 70% $\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_2$ als Eisenwollastonit aufnehmen. Bei tieferen Temperaturen wandelt sich dieser in einen Hedenbergit - Klinoferrosilit - Mischkristall um. Die Aufnahme von Fe^{3+} und Al ist nur sehr begrenzt möglich (Turnock, 1961).

Anorthit.

Mit dem Mikroskop ist der Anorthit an seinen leistenförmigen, weißen, verzwillingten Kristallen mit niedriger Doppelbrechung zu erkennen.

Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, gehört zu den Gerüstsilikaten. Mit Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, bildet er die Mischkristalle der Plagioklasse. In dieser Arbeit ist die Möglichkeit der Aufnahme begrenzter Mengen Fe^{3+} von Bedeutung.

Hedenbergit:

Hedenbergit $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ bildet braun-grüne leicht pleochroitische Kristalle mit hoher Licht- und Doppelbrechung. In Koexistenz mit Schmelze bilden sich idiomorphe Formen aus.

Hedenbergit gehört zu den ~~K~~linopyroxenen, einer Gruppe der Kettensilikate. In der vorliegenden Arbeit dient er zusammen mit Magnetit, Fe_3O_4 , als Indiz dafür, daß der Sauerstoffpartialdruck des Platinoxidzerfalles unterschritten wurde. Beide Minerale entstehen dabei durch den Zerfall

andr + qz $\rightleftharpoons$ wo + hed + mt

der Andraditkomponente im Granat bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrucken (Kurshakova, 1970; Gustafson, 1971;

Liou, 1974).

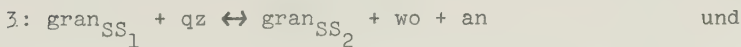
Grandit - Mischkristalle.

Die Grandit - Mischkristalle, $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, treten im Subsolidusbereich in mosaikartigen Verbänden auf. Die einzelnen Körner sind meist rund. Eigengestalt tritt hier nur bei Hydrothermalversuchen, d.h. in Gegenwart einer Wasserdampfphase auf. Im Schmelzbereich hingegen liegen in der Schmelzmatrix sehr oft idiomorphe Kristalle vor. Die Lichtbrechung ist hoch. Die zu erwartende Isotropie ist nicht vollkommen. Die Farbe der Kristalle geht mit der Zusammensetzung stetig von weiß bei Grossular zu gelb bei Andradit.

Die Minerale der Granatgruppe gehören zu den Inselsilikaten. Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, und Andradit, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, bilden über den Ersatz von Ca, Al, Fe^{3+} , Si durch eine große Zahl verschiedener Ionen umfangreiche Mischkristallbereiche mit anderen reinen Endgliedern. Allen liegt jedoch die gleiche Struktur aus dem kubischen Kristallsystem zugrunde. Die Mischbarkeit zwischen Grossular und Andradit ist unter entsprechenden Bedingungen lückenlos (Huckenholz et al., 1974). Die physikalischen Eigenschaften aller Granate sind sehr ähnlich, aber trotzdem spezifisch für die Molekularanteile der beteiligten Endglieder. Darauf baute Winchell (1958) seine Bestimmungsdiagramme auf. Umgekehrt lassen sich für bestimmte Zusammensetzungen z.B. mit der Lorentz - Lorenz -

Gleichung (Mc. Connel, 1964) oder mit der Gladstone - Dale - Gleichung (Jaffe, 1956) die Lichtbrechung, mit der Regressionsgleichung nach Novak und Gibbs (1971) die Gitterkonstanten berechnen.

Die Grossular - Andradit - Mischkristalle bilden die beherrschende Phase im untersuchten Schnitt. Sie sind über einen weiten PTX - Bereich an den stabilen Phasenassoziationen dieses Schnittes beteiligt. Ihre Diffraktometeraufnahmen zeigen eine deutliche Verschiebung der Reflexe entsprechend der Gitterkonstantenänderung von $12,059 \text{ \AA}$ für Andradit auf $11,848 \text{ \AA}$ für Grossular. Diese Gitterkonstanten a_o können daher unter Zuhilfenahme der bereits früher (Lindhuber 1971) ermittelten Kurve $a_o = f(X)$ (Abb. 6) zur Bestimmung des Molekularverhältnisses der reinen Endglieder verwendet werden. Dies ermöglicht die Festlegung der Granatmischkristalle des Mehrphasenfeldes und damit die Abgrenzung des Mischkristallfeldes. Im untersuchten Schnitt werden damit die Gleichgewichtskurven für die Reaktionen



festgelegt. Für alle Ausgangszusammensetzungen eines isobaren Schnittes bildet sich bei gleicher Temperatur im Mehrphasenfeld der gleiche Granatgrenzmischkristall. Durch Gitterkonstantenbestimmung an diesen Grenzmischkristallen

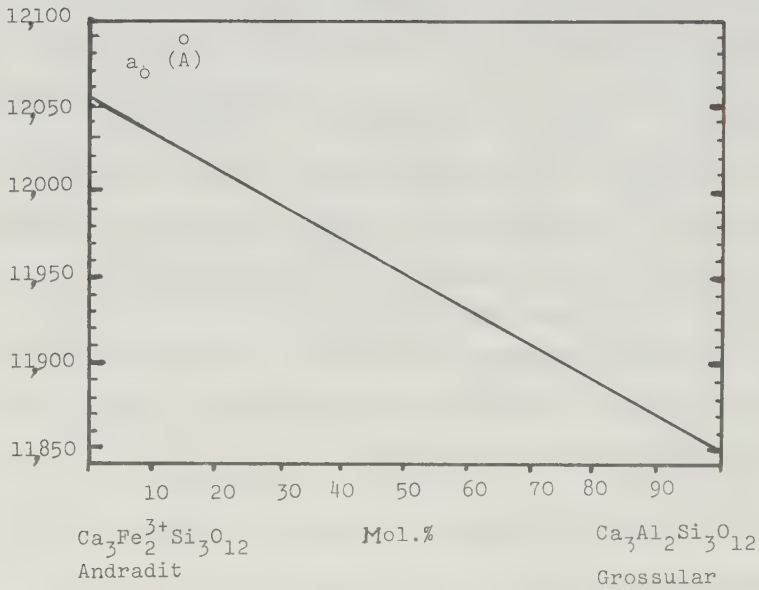


Abb. 6: Gitterkonstanten von Granatmischkristallen entlang des Schnittes Andradit - Grossular als Funktion der Zusammensetzung $a_0 = f(X)$ (Nach Lindhuber, 1971).

kann aus $a_0 = f(X)$ ihre Zusammensetzung ermittelt werden.

Gitterkonstantenmessung an Granat:

Bei kubischen Mineralen, wie dem Granat, genügt zur Berechnung der Gitterkonstante die Messung eines einzigen Reflexes. Hier wurde der Reflex 642 (Intensität 80, Winkelbereich ca. $57 - 58^\circ = 2 \theta$ für $\text{Cu}_{K\alpha}$) zur Messung herangezogen. Als innerer Standard wurde dem Pulverpräparat Silizium beigemischt, dessen Reflex 311 für $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung bei $56,124^\circ = 2 \theta$ liegt (Huckenholz, 1969). Der Winkelbereich $56,0^\circ - 58,0^\circ (= 2 \theta)$ wurde im Röntgendiffraktometer automatisch in Schritten von $\Delta\vartheta = 0,01^\circ (= 2 \theta)$ abgefahren und nach jedem Schritt die Impulsrate y_i für 20 sec aufsummiert. Die gemessenen Werte wurden ausgedruckt. Die Bestimmung des Schwerpunktes ϑ_s der Reflexe erfolgt nach der Formel

$$\vartheta_s = \vartheta_1 - \frac{\Delta\vartheta}{2} - \frac{\sum_{i=1}^n (i-1)y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \Delta\vartheta \quad (\text{Neff, 1962})$$

Der Anfangswinkel ϑ_1 liegt dort, wo die Summe aus dem Mittelwert der Untergrundimpulsraten und dem Vierfachen ihrer Standardabweichung kleiner ist als die Impulsrate y_1 . Der Mittelwert der Untergrundimpulsraten wurde als arithmetisches Mittel aus zwanzig Werten (10 auf jeder Seite des Reflexes in genügender Entfernung) berechnet. Der gemessene Winkel

für den Granatreflex wurde mit der Differenz korrigiert, die sich zwischen dem Standardwert und dem gemessenen Wert des Siliziumreflexes 311 ergab.

Die Meßgenauigkeit ermöglicht eine Gitterkonstantenbestimmung am Granat in Gegenwart anderer Phasen auf $\pm 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Jedoch zeigen die isotherm gebildeten Granatmischkristalle im Mehrphasenfeld Abweichungen von ihrem Mittelwert bis zu $\Delta a_o = \pm 0,01 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Die Abweichungen verringern sich mit zunehmender Versuchsdauer, weil sich alle Granate ihrer gemeinsamen idealen Gleichgewichtszusammensetzung nähern. Da die Reaktionszeiten jedoch wegen der begrenzten Haltbarkeit der Puffergemische nicht beliebig verlängert werden können, muß die Bestimmung der Granatzusammensetzung mit einem Mittelwert der gemessenen Gitterkonstanten erfolgen. Die Genauigkeit für die Bestimmung der Zusammensetzung ist deshalb nicht besser als $\pm 5 \text{ Gew.}\%$. (Tab. 3,4,5,6).

Die Berechnung der Andraditkomponente X_{and} im Grossular erfolgt nach:

$$a_o = f(X) = 11,848 + 0,00211 \cdot X_{\text{and}} \left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$$

$$X_{\text{and}} = \frac{1}{0,00211} \cdot a_o - 5615,166 \left[\text{Mol.}\% \right]$$

$$\frac{d X_{\text{and}}}{d a_o} = \frac{1}{0,00211}$$

$$\frac{\Delta X_{\text{and}}}{\Delta a_o} = \frac{1}{0,00211} \cdot (\pm 0,01) = \pm 5 \left[\text{Mol.}\% \right]$$

Umrechnung: Mol% $\leftrightarrow$ Gew.%

$$X_{\text{Gew.}\%} = \frac{100 \cdot A \cdot X_{\text{Mol.}\%}}{B \cdot (100 - X_{\text{Mol.}\%}) + X_{\text{Mol.}\%} \cdot A}$$

A = Atomgewicht von Andradit

B = Atomgewicht von Grossular

Hämatit, Magnetit.

Hämatit, Fe_2O_3 , ist unter dem Mikroskop auch in kleinen Mengen an seiner blutroten Farbe gut erkennbar. Nur in sehr dicken Aggregaten erscheint er nahezu opak. Im Subsolidus tritt er meist als Zwickelfüllung zwischen den anderen Kristallen auf. Im Schmelzbereich bildet er abgerundete Tropfenformen. Erscheint er hier in zackiger, ausgefranzter Skelettform, so ist er als Abkühlungsprodukt entstanden. Er darf dann nicht als stabile Phase gewertet werden. Ganz ähnliche Erscheinungsbilder zeigt der Magnetit, Fe_2FeO_4 . Er ist jedoch opak und dadurch gut vom Hämatit zu unterscheiden. Zusammen mit Hedenbergit signalisiert er in den vorliegenden Untersuchungen eine Erschöpfung der PtO_2 -Pufferkapazität. Hämatit und Magnetit gehen durch Oxydation bzw. Reduktion ineinander über und lösen sich gegenseitig ab. Ihre Stabilität ist in erster Linie eine Funktion des Sauerstoffangebotes der Umgebung. Bei höheren Temperaturen sind sie in eisenreichen Schmelzen und Gesteinen oft Vorgänger und Eisenlieferant für später kristallisierende eisenhaltige Minerale.

C. DISKUSSION DER ERGEBNISSE.

I. Die isobaren TX - Schnitte gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% und die resultierenden isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

1 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei 1 atm. Gesamtdruck,

Die Versuchsergebnisse bei 1 atm Gesamtdruck für Zusammen-setzungen im Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% sind in einem isobaren TX - Diagramm (Abb. 7) dargestellt und in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Die Bindende Konode and - qz im ternären Teilsystem $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ist bis $1137^\circ \text{C}^{1)}$ stabil.

Oberhalb dieser Temperatur zerfällt Andradit zu Wollastonit und Hämatit (Huckenholz und Yoder, 1971). (Der Wert von Suwa, Tamai und Naka (1976) von 1170°C 1 atm für die Reaktion $\text{and} \leftrightarrow \text{hem} + \text{wo}$ konnte nicht bestätigt werden.)

Die Stabilität der Phasenassoziation $\text{and} + \text{qz}$ entspricht hier also unmittelbar der Stabilität des reinen Andradites. Im ternären Eutektikum verschwindet Hämatit beim Erscheinen der ersten Schmelze. Liquidusphasenassoziationen sind $\text{pwo} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{L}$.

Die von Osborn und Muan (1960) im Liquidusdiagramm $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ angegebenen Temperaturen konnten innerhalb der Fehlergrenzen reproduziert und übernommen werden.

1) Temperatur- und Druckangaben gelten, wenn nicht anders vermerkt, auf $\pm 10^\circ \text{C}$ und $\pm 0,1 \text{ kb}$.

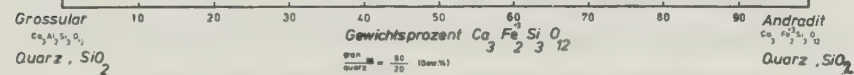


Abb. 7: Isobarer TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei 1 atm. Gesamtdruck.

Die bindende Konode gro - qz im ternären Teilsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ist bis 483°C stabil. Sie wird bei höherer Temperatur durch die univariante Reaktion $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow \text{wo} + \text{an}$ aufgebrochen. Im untersuchten Schnitt erscheint die Phasenassoziation $\text{wo} + \text{an} + \text{qz}$ (trid)¹⁾, die sich mit steigender Temperatur zu eisenreicheren Zusammensetzungen hin ausweitete. Das bedeutet, daß eine dieser Phasen Fe^{3+} aufnimmt. Alle SiO_2 - Modifikationen nehmen nahezu keine Fremdionen in ihrem Gitter auf. Die Aufnahme von dreiwertigem Eisen im Wollastonit ist ebenfalls nur in äußerst geringem Maße möglich. Die Aufnahme des Eisens muß demnach vorwiegend im Anorthit geschehen. Meßbare Änderungen der Gitterkonstante und der optischen Eigenschaften sind jedoch bei dieser Mischkristallbildung des Anorthits mit dem hypothetischen Molekül $\text{CaFe}^{3+}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ nicht festzustellen. Im ternären Eutektikum verschwindet beim Auftreten der ersten Schmelze trid. Darauf folgende Liquidusassoziationen sind mit steigender Temperatur $\text{pwo} + \text{an} + \text{L}$, $\text{an} + \text{L}$. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Liquidusdiagramm $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ von Osborn und Muan (1960). Nur der Wert für den Schmelzbeginn am ternären Eutektikum konnte nicht innerhalb der Fehlergrenze bestätigt werden. Diese Temperatur wurde hier mehrmals überprüft und mußte gegenüber Osborn und Muan (1960) um 20°C auf 1190°C erhöht werden.

Im quaternären Teil des Schnittes steigt mit zunehmendem Eisengehalt des Ausgangsmaterials die thermische Stabilität von

1) Die Umwandlungen $\text{wo} \leftrightarrow \text{pwo}$ bzw. $\text{lqz} \leftrightarrow \text{hqz} \leftrightarrow \text{trid}$ liegt im gesamten Schnitt bei den von Huckenholz und Yoder (1974) bzw. Bowen und Tuttle (1958) gefundenen PT - Bedingungen. Sie werden in der Diskussion nicht mehr ausdrücklich erwähnt.

$\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ an. Bei 1158° bildet sich mit gro 7,5 and 92,5 ¹⁾ das thermische Maximum dieses Zweiphasenfeldes im isobaren Schnitt. Von hier geht die thermische Stabilität zum Andradit hin wieder zurück.

Der Zerfall von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ beginnt bei 483° C auf der aluminiumreichen Seite des Schnittes. Mit steigender Temperatur wird für immer eisenreichere Zusammensetzungen die Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz}$ instabil zugunsten von $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$. Der neugebildete Granat ist jeweils der temperaturabhängige Grenzmischkristall. Bei 1115° C ist dann bei der Zusammensetzung gros 25 andr 75 + qz der Fest - Festzerfall der Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{trid}$ beendet. Hier tritt die erste Schmelze auf.

Aus $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{trid}$ bildet sich $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{trid} + \text{L}$ und aus $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$ wird $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{trid} + \text{L}$. Der Granatgrenzmischkristall strebt dem thermischen Maximum zu, wo er durch inkongruentes Schmelzen in Gegenwart von trid die Phasenassoziation $\text{pwo} + \text{hem} + \text{trid} + \text{L}$ bildet. Für eisenreichere Zusammensetzungen entstehen aus $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{trid}$ die Phasen $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{pwo} + \text{hem} + \text{trid}$.

Ein isobarer Schnitt dieser Art ($\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ - Überschuß) wurde bereits von Holdaway (1972) teilweise untersucht und mit Daten anderer Autoren ergänzt. Seine Resultate zeigen, wenn auch nicht im Detail, Gemeinsamkeiten mit den hier diskutierten Ergebnissen. So wurde von Holdaway (1972) ebenfalls für die Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz}$ der Zerfall

1) Mischkristallzusammensetzungen gelten, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtsprozent.

zu $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{qz}$ beschrieben. Das Auftreten der ersten Schmelze im Schnitt wird mit 1120°C , das thermische Maximum von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ mit 1160°C bei gro 5 andr 95 + qz angegeben.

1 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei 1 atm Gesamtdruck und $T < 483^\circ \text{C}$, $T = 1050^\circ \text{C}$ $T = 1150^\circ \text{C}$, $T = 1180^\circ \text{C}$.

Diese isobar - isothermen Darstellungen (Abb. 8, 9, 10, 11) sind aus dem isobaren TX - Schnitt bei 1 atm Gesamtdruck konstruiert. Sie geben einen Einblick in die räumlichen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

Bei $P = 1 \text{ atm}$, $T < 483^\circ \text{C}$ (Abb. 8) sind alle Grossular - Andradit - Mischkristalle mit Quarz stabil. Für Zusammensetzungen, die oberhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz in Richtung Wollastonit liegen, ist die Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{qz}$ stabil.

Für Zusammensetzungen unterhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz sind die Phasenvolumina $\text{hem}_{\text{SS}} + \text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$, $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{qz}$ und Paragenesen dieser Minerale mit Korund¹⁾ zu erwarten.

Oberhalb 483°C wird $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ vom Grossular her instabil.

1) Phasenbeziehungen in der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ sind nicht eingezeichnet. Sie sind jedoch, soweit bekannt, (Huckenholtz et al., 1974; Muan und Gee, 1958; Leistner, mündliche Mitteilung; Hölzl, mündliche Mitteilung) bei der Diskussion verwendet worden.

Bei $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1050^{\circ} \text{ C}$ (Abb. 9) ist das Zweiphasenfeld $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{trid}$ bereits auf andraditreiche Granatmischkristalle beschränkt. Es bilden sich die Phasenvolumina $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$ und $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$. Der Anorthit bildet dabei Mischkristalle in Richtung $\text{CaFe}^{3+}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Im aluminiumreichen Teil ist zusätzlich Korund stabil und nimmt dort an den Phasenassoziationen teil.

Oberhalb 1137° C werden die Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{trid}$ auch durch den Zerfall von Andradit zugunsten von $\text{wo} + \text{hem}$ instabil.

Bei $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1150^{\circ} \text{ C}$ (Abb. 10) ist nur noch ein schmales Feld $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{trid}$ stabil. Auf der eisenreichen Seite bildete sich nach dem Zerfall von Andradit die Konode Pseudowollastonit - Hämatit aus und es entstand das Vierphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{pwo} + \text{hem} + \text{trid}$. Ein schmales Dreiphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{trid}$ ist noch stabil. Zur aluminiumreichen Seite hin tritt bereits (Beginn 1115° C) Schmelze auf. Es bilden sich die Phasenvolumina $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{pwo} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$. Bei 1160° C ist das thermische Maximum für die Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{trid}$ erreicht. Darüber sind diese beiden Phasen nicht mehr zusammen stabil.

Bei $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1180^{\circ} \text{ C}$ (Abb. 11) wird der Raum von den Phasenvolumina $\text{pwo} + \text{hem} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{trid} + \text{L}$, $\text{pwo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid} + \text{L}$ und $\text{pwo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{trid}$ belegt.

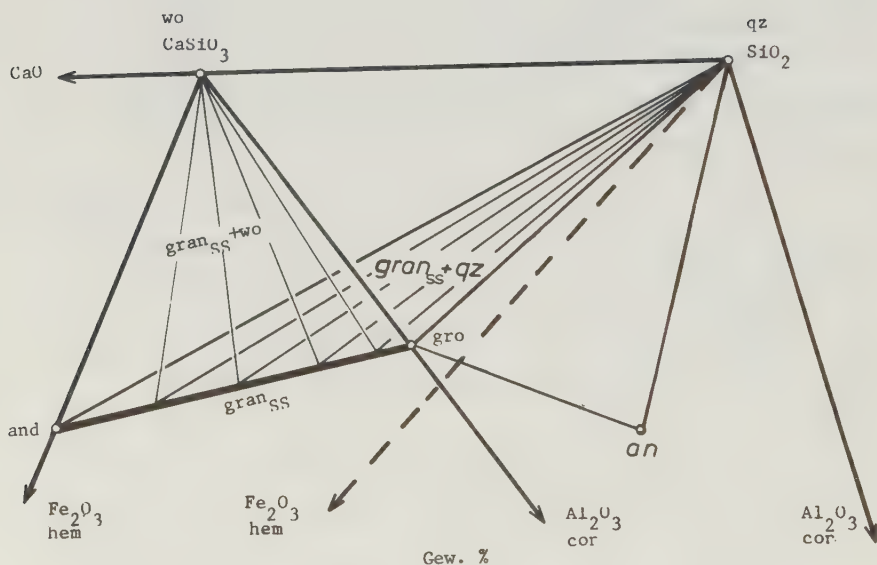


Abb. 8: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -
reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -
Systems bei 1 atm Gesamtdruck und $T < 483^\circ \text{C}$,

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer und $T < 579^\circ \text{C}$,

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer und $T < 675^\circ \text{C}$,

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer und $T < 770^\circ \text{C}$.

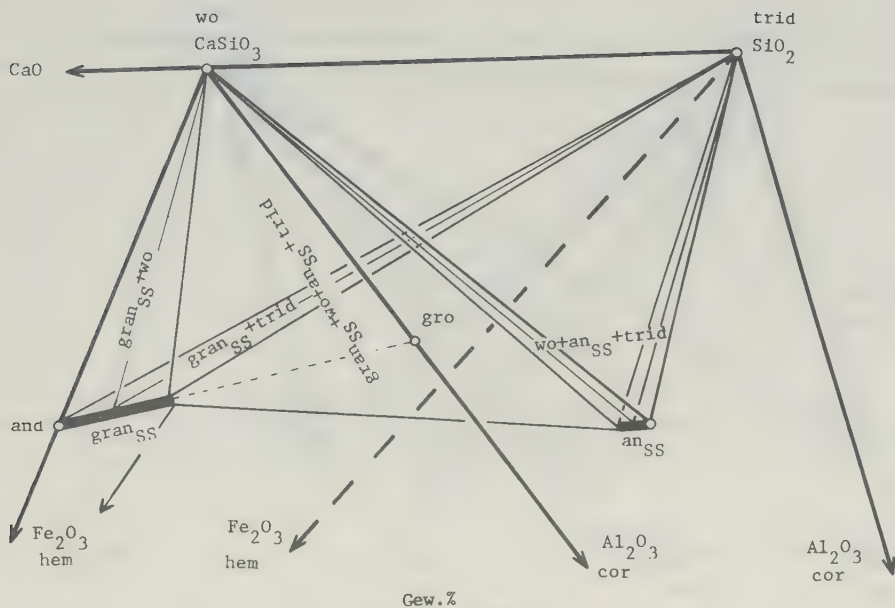


Abb. 9: Isobar-- isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -
reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 -$
 H_2O - Systems bei 1 atm Gesamtdruck und $T = 1050^\circ \text{C}$.

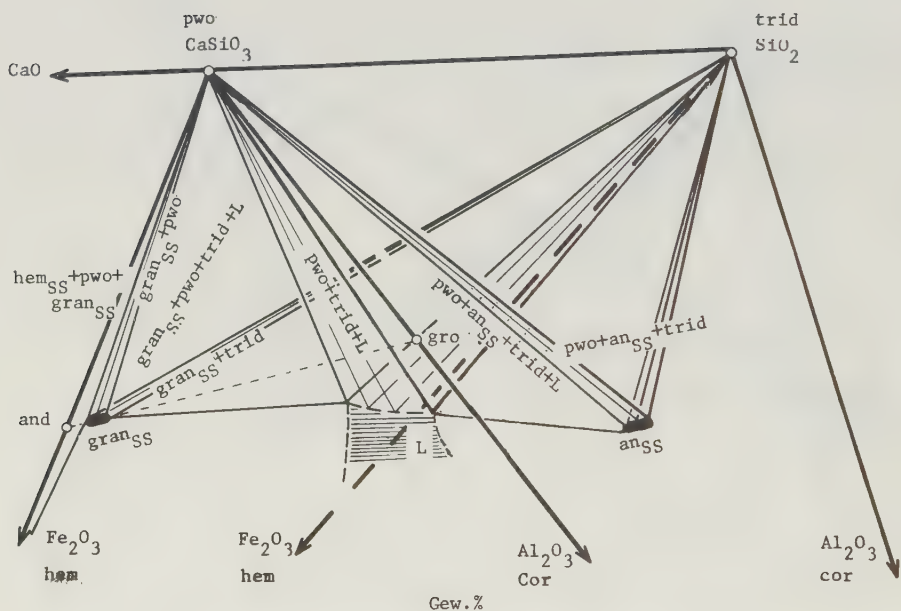


Abb. 10: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -
reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 -$
 H_2O - Systems bei 1 atm Gesamtdruck und $T = 1150^\circ \text{C}$.

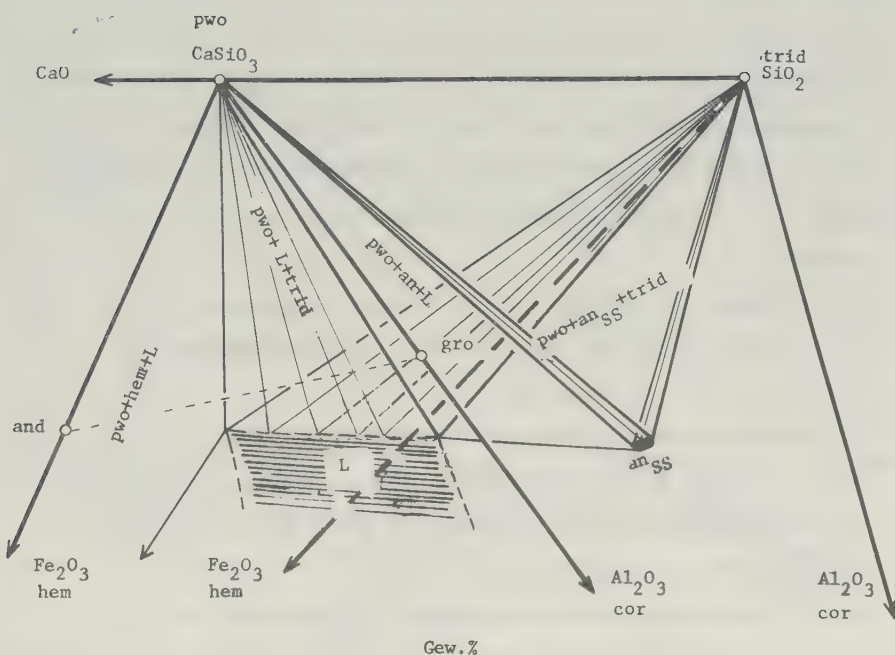


Abb. 11: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -
reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -
Systems bei 1 atm Gesamtdruck und $T = 1180^\circ\text{C}$.

2 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{H_2O} = 2$ kb mit PtO_2 -
Puffer.

Die Versuchsergebnisse bei $P_{H_2O} = 2$ kb mit PtO_2 - Puffer für
Zusammensetzungen im Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% sind in einem isobaren TX - Diagramm
(Abb. 12) dargestellt und in den Tabellen 2 und 4 zusammen-
gefaßt.

Die bindende Konode and - qz im ternären Teilsystem CaO -
 Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O ist über den untersuchten Temperaturbe-
reich von $1050^{\circ}C$ hinaus stabil.

Die bindende Konode gro - qz im ternären Teilsystem CaO -
 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O ist unterhalb $579^{\circ}C$ geschlossen. Bei
dieser Temperatur läuft die Reaktion $gro + qz \leftrightarrow wo + an$ ab.
Dadurch wird die Phasenassoziation $wo + an + qz$ gebildet,
die mit steigender Temperatur unter Eisenaufnahme im an_{SS}
auf den quaternären Teil des Schnittes übergreift. Im
ternären Eutektikum bei $910^{\circ}C$ verschwindet qz mit dem Auf-
treten der ersten Schmelze, so daß dann mit steigender Tempe-
ratur die Liquidusassoziationen $wo + an_{SS} + L$ und $an_{SS} + L$
gebildet werden (Newton, 1965; Boettcher, 1970).

Vergleichbare Temperaturen hierfür ergeben sich aus einer
Interpolation über die Liquidusdiagramme $CaO - Al_2O_3$ -
 SiO_2 bei 1 atm Gesamtdruck bzw. 3 kb P_{H_2O} von Osborn und
Muan (1960) bzw. Huckenholz et al. (1975).

Im quaternären Teil des Schnittes beginnt der Zerfall von

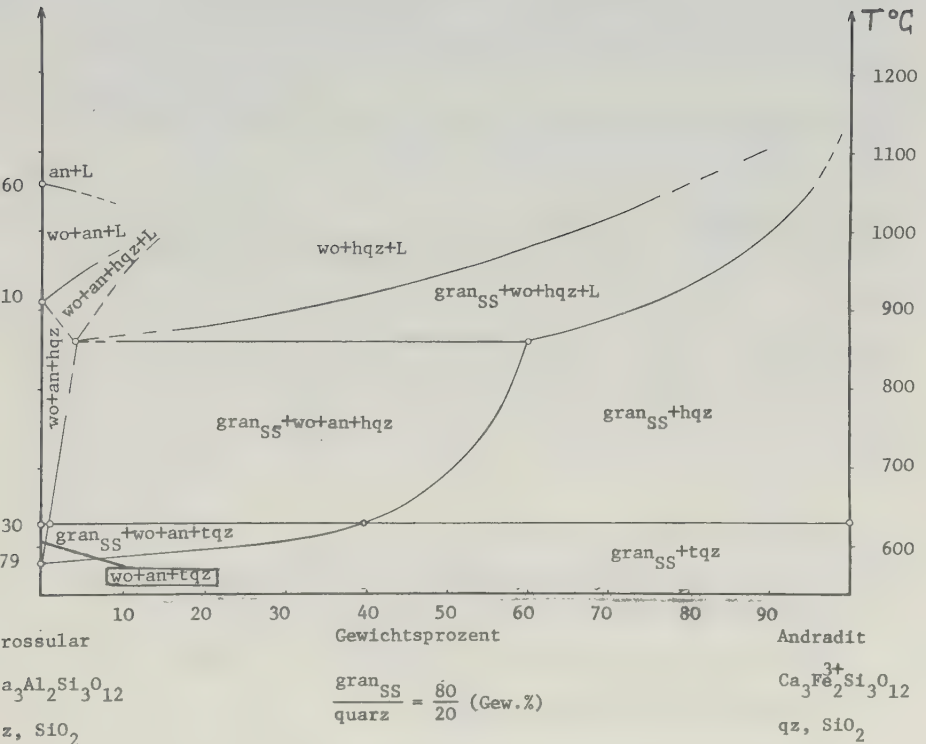


Abb. 12: Isobarer TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ mit
 PtO_2 - Puffer.

$\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ auf der Grossularseite. Es bildet sich das Vierphasenfeld $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$. Die erste Schmelze tritt bei 860°C auf und der mit wo , hqz und L koexistierende Granatgrenzmischkristall hat hier die Zusammensetzung gro 40 and 60. Die Granatgrenzmischkristalle werden mit steigender Temperatur immer eisenreicher und streben dem Andradit zu. Das thermische Maximum der Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ zeichnet sich für $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ bereits beim reinen Andradit ab. Für alle Grossular - Andraditmischkristalle mit $\text{and} > 60$ ist $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ bis zum Solidus stabil und geht hier in $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{L}$ über.

2 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ und $T < 579^{\circ}\text{C}$, $T = 800^{\circ}\text{C}$ $T = 900^{\circ}\text{C}$ unter PtO_2 - Puffer.

Diese isobar - isothermen Darstellungen (Abb. 8, 13, 14) sind aus dem isobaren TX - Schnitt bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}/\text{PtO}_2$ - Puffer konstruiert. Sie geben einen Einblick in die räumlichen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

Bei $T < 579$ (Abb. 8) sind alle Grossular - Andradit - Mischkristalle mit Quarz stabil. Für Zusammensetzungen, die oberhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz in Richtung Wollastonit liegen, ist die Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{qz}$ stabil.

Für Zusammensetzungen unterhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz sind die Phasenvolumina $\text{hem}_{\text{SS}} + \text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$, $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{qz}$ und Paragenesen dieser Minerale mit Korund zu erwarten.

Oberhalb 579°C wird $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ vom Grossular her instabil.

Bei $T = 800^{\circ} \text{C}$ (Abb. 13) sind die bindenden Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} - \text{qz}$ für Grandite mit $\text{gro} > 42$ bereits aufgebrochen und durch die Phasenvolumina $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ und $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ ersetzt. In der Fläche $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sind sowohl Hämatit als auch Korund noch stabil und treten bei entsprechenden Ausgangszusammensetzungen mit gran_{SS} , wo , an_{SS} und qz in Beziehung.

Bei $T = 900^{\circ} \text{C}$ (Abb. 14) sind nur noch Granatmischkristalle > 74 in Gegenwart von qz stabil und bilden mit Wollastonit das Dreiphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{qz}$. Für aluminiumreichere Zusammensetzungen tritt bereits Schmelze auf. Sie formt mit den anderen stabilen Phasen die Volumina $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz} + \text{L}$ und $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz} + \text{L}$. Für Ausgangszusammensetzungen mit Granatmischkristallen $> \text{gro} 98$ existiert das Dreiphasenvolumen $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{qz}$. Hämatit und Korund sind ebenfalls noch stabil und treten mit den oben genannten Phasen in Beziehung.

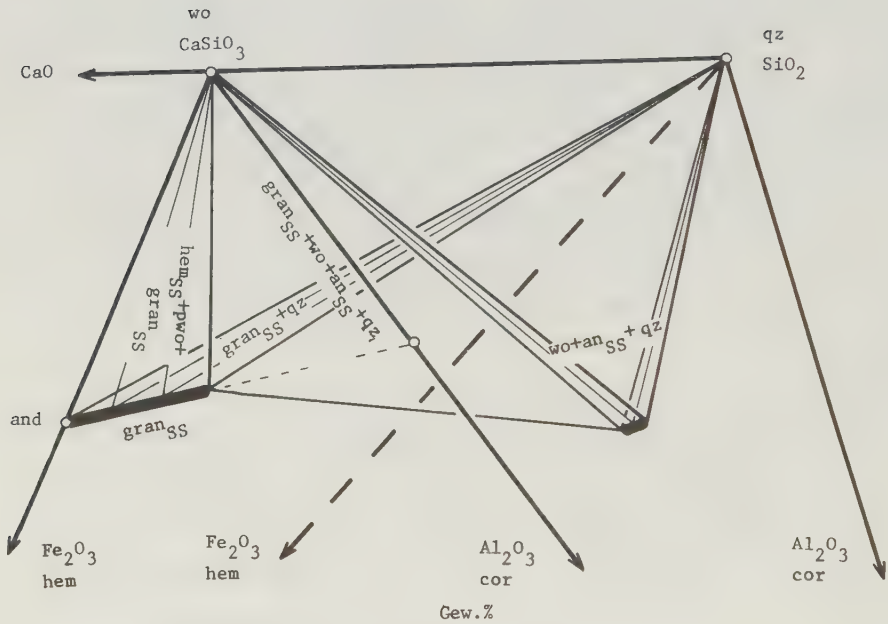


Abb. 13: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ und $T = 800^\circ \text{ C}$ unter PtO_2 - Puffer.



Abb. 14: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -
reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -
Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ und $T = 900^\circ \text{ C}$ unter
 PtO_2 - Puffer.

3 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{H_2O} = 4\text{kb}$ mit PtO_2 -
Puffer.

Die Versuchsergebnisse bei $P_{H_2O} = 4\text{ kb}$ mit PtO_2 - Puffer für
Zusammensetzungen im Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% sind in einem isobaren TX -
Diagramm (Abb. 15) dargestellt und in den Tabellen 2 und 5
zusammengefaßt.

Die bindende Konode and - qz im ternären Teilsystem $CaO -$
 $Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ist über den untersuchten Temperaturbereich
von 1050°C hinaus stabil.

Die bindende Konode gro - qz im ternären Teilsystem $CaO -$
 $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ist unterhalb 675°C geschlossen.

Durch die Reaktion $gro + qz \leftrightarrow wo + an$ wird sie bei dieser
Temperatur aufgebrochen. Die Phasenassoziation $wo + an + qz$
wird stabil. Sie weitet sich mit steigender Temperatur unter
Eisenaufnahme im an_{SS} in den quaternären Teil des Schnittes
aus. Wenn bei 815°C im ternären Eutektikum die erste Schmel-
ze auftritt, verschwindet hqz.

Mit steigender Temperatur bilden sich die Liquidusassozia-
tionen $wo + an_{SS} + L$ und $wo + L$.

Im quaternären Teil des Schnittes ist die gesamte Misch-
kristallreihe Grossular - Andradit mit SiO_2 - Phase bis
 675°C stabil. Darüber wird diese Phasenassoziation vom
Grossular her instabil. Oberhalb 810°C tritt die erste
Schmelze im Schnitt auf. Der Grenzmischkristall hat die
Zusammensetzung gros 50 andr 50.

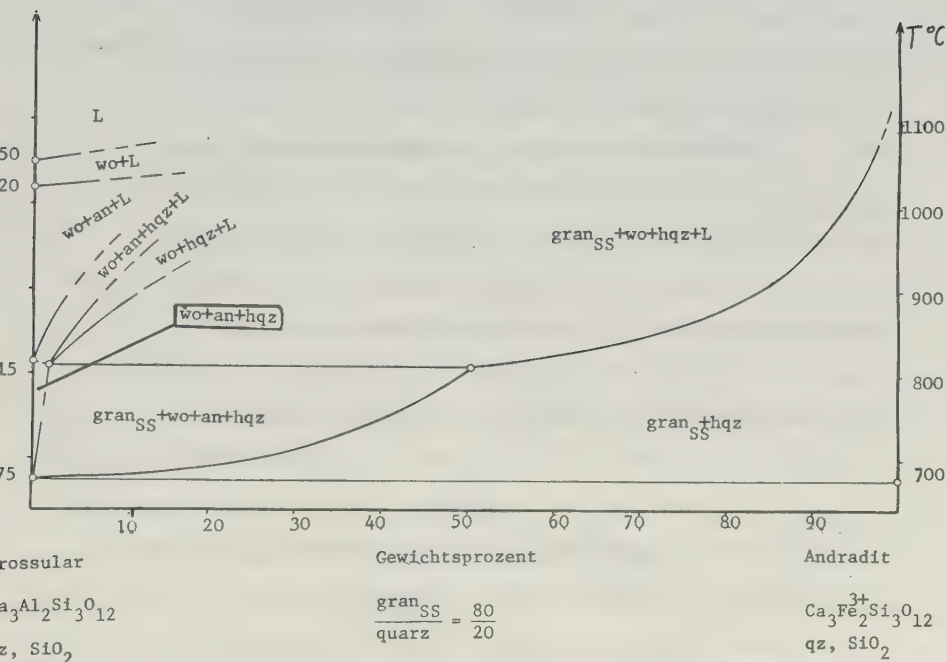


Abb. 15: Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb}$ mit PtO_2 -
Puffer.

Von hier zum Andradit geht der Zerfall von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ unter Bildung von Schmelze vor sich. Die thermisch stabilste Konode ist $\text{and} \leftrightarrow \text{hqz}$. Die Schmelztemperaturen sind gegenüber 2 kb $P_{\text{H}_2\text{O}}$ weiter gesunken und Wollastonit ist nun über den gesamten Schnitt letzte Liquidusphase. Die Liquidusoberfläche des SiO_2 reichen Teiles des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems wurde für 3 und 5 kb bereits von Huckenzolz et al. (1975) dargestellt. Durch Interpolation auf 4 kb ergeben sich im Schnitt gro 80 Gew.% Qz 20 Gew.% vergleichbare Werte für die Liquidustemperaturen. Der Wechsel der letzten Liquidusphase von Anorthit zu Wollastonit deutet sich hier ebenfalls zwischen 3 und 4 kb an.

3 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb}$ und $T < 675^\circ \text{C}$, $T = 800^\circ \text{C}$ $T = 900^\circ \text{C}$ unter PtO_2 - Puffer.

Diese isobar - isothermen Darstellungen (Abb. 8, 16, 17) sind aus dem isobaren TX - Schnitt bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb}$ / PtO_2 - Puffer konstruiert. Sie geben einen Einblick in die räumlichen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

Bei $T < 675^{\circ} \text{C}$ (Abb. 8) sind alle Grossular - Andradit - Mischkristalle mit Quarz stabil. Für Zusammensetzungen, die oberhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz in Richtung Wollastonit liegen, ist die Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz}$ stabil.

Für Zusammensetzungen unterhalb der Fläche Grossular - Andradit - Quarz sind die Phasenvolumina $\text{hem}_{\text{SS}} + \text{gran}_{\text{SS}} + \text{hqz}$, $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ und Paragenesen dieser Minerale mit Korund zu erwarten.

Über 675°C werden die Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ vom Grossular her aufgerissen.

Bei $T = 800^{\circ} \text{C}$ (Abb. 16) sind auf der Grossularseite bereits die Mehrphasenvolumina $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ und $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$. Der stabile Grenzmischkristall hat die Zusammensetzung gro 50 and 50. Für eisenreichere Ausgangssubstanzen ist noch $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ und $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz}$ stabil. Hämatit und Korund sind unter diesen Bedingungen ebenfalls noch beständig und nehmen an den stabilen Phasenassoziationen teil.

Bei $T = 900^{\circ} \text{C}$ (Abb. 17) sind für Grandite mit $\text{and} > 84$ die Konoden $\text{gran}_{\text{SS}} - \text{hqz}$ noch geschlossen. Aus aluminium-reicheren Ausgangszusammensetzungen werden die Phasenassoziationen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz} + \text{L}$, $\text{wo} + \text{hqz} + \text{L}$, $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz} + \text{L}$ und $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{L}$ stabil. Hämatit und Korund sind weiterhin stabil und treten mit diesen Phasen in Beziehung.

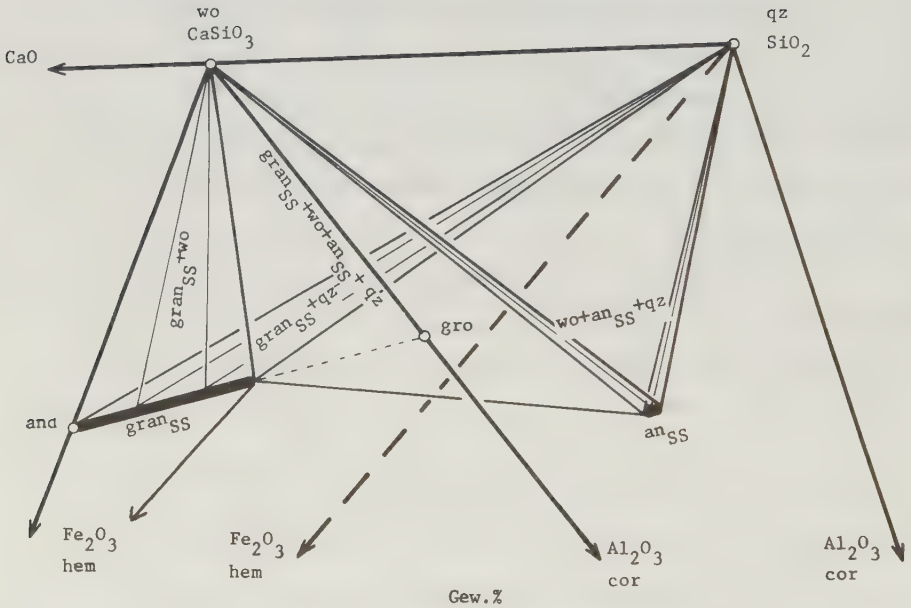


Abb. 16: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb}$ und $T = 800^\circ \text{ C}$ unter PtO_2 - Puffer.

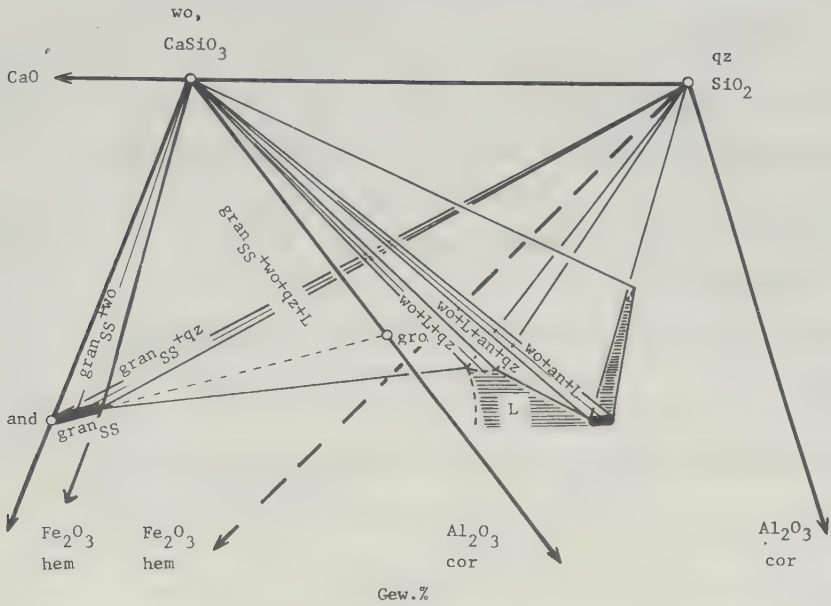


Abb. 17: IsoBar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ kb}$ und $T = 900^\circ \text{C}$ unter PtO_2 - Puffer.

4 a. Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{H_2O} = 6 \text{ kb}$ mit PtO_2 - Puffer.

Die Versuchsergebnisse bei $P_{H_2O} = 6 \text{ kb}$ mit PtO_2 - Puffer für Zusammensetzungen im Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% sind in einem isobaren TX - Diagramm (Abb. 18) dargestellt und in den Tabellen 2 und 6 zusammengefaßt.

Die bindende Konode and - qz im ternären Teilsystem $CaO - Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ist über den untersuchten Temperaturbereich von 1050° C hinaus stabil.

Die bindende Konode gro - qz im ternären Teilsystem $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ist bis 770° C geschlossen. Bei dieser Temperatur läuft die Reaktion $gro + qz \leftrightarrow wo + an$ ab. Dadurch wird die Phasenassoziation $wo + an + qz$ gebildet. Das ternäre Eutektikum liegt bei 780° C und Quarz scheidet hier als stabile Phase aus. Liquidusphasenassoziationen sind mit steigender Temperatur $wo + an_{SS} + L$ und $wo + L$. Diese Beziehungen ergeben sich durch Interpolation auf 6 kb aus den Liquidusdiagrammen $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ für 5 kb und 7,5 kb von Huckenholz et al. (1975).

Im quaternären Teil des Schnittes hat der Soliduszerfall $gran_{SS_1} + qz \leftrightarrow gran_{SS_2} + wo + L$ den Fest - Festzerfall $gran_{SS_1} + qz \leftrightarrow gran_{SS_2} + wo + an$ bereits bis zur Zusammensetzung gro 80 and 20 zurückgedrängt. Die erste Schmelze erscheint bei 775° C . Das thermische Maximum der Konoden $gran_{SS} + qz$ liegt beim Andradit.

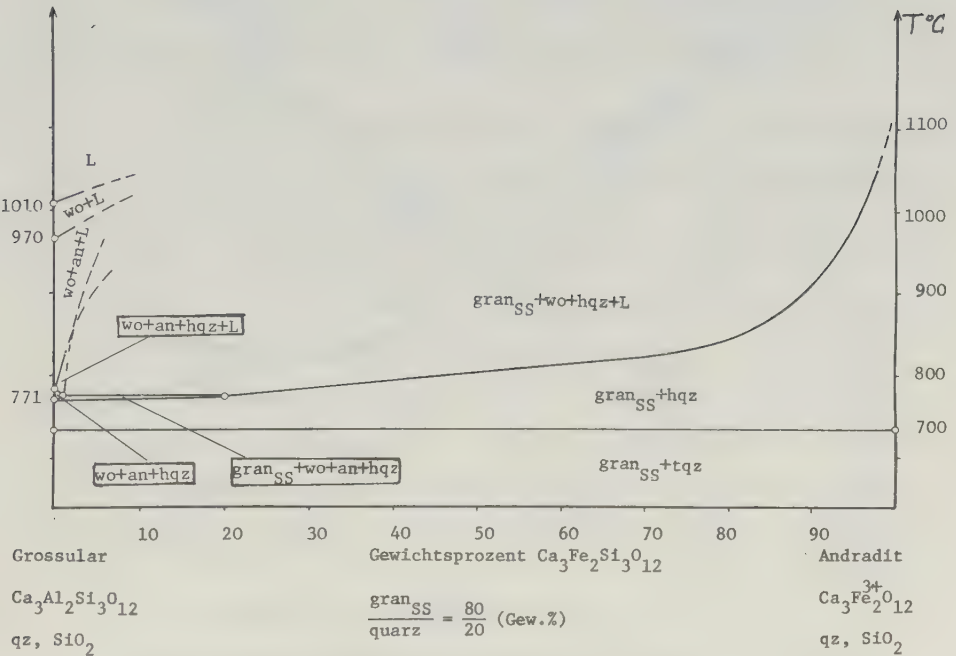


Abb. 18: Der isobare TX - Schnitt gro 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
and 80 Gew.% qz 20 Gew.% bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb}$ mit PtO_2 -
Puffer.

4 b. Die isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb}$ und $T < 770^\circ \text{ C}$, $T = 773^\circ \text{ C}$ $T = 860^\circ \text{ C}$ unter PtO_2 - Puffer.

Diese isobar - isothermen Darstellungen (Abb. 8, 19, 20) sind aus dem isobaren TX - Schnitt bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer konstruiert. Sie geben einen Einblick in die räumlichen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

Bei $T < 770^\circ \text{ C}$ (Abb. 8) sind alle Grossular - Andradit - Mischkristalle mit Quarz stabil. In Richtung zum Wollastonit ist das Dreiphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz}$ stabil. Phasenkombinationen aus gran_{SS} , an_{SS} , hqz , hem und cor bilden unterhalb der Fläche Grossular - Andradit - SiO_2 die stabilen Phasenassoziationen.

Ab 770° C wird $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ vom Grossular her instabil.

Bei 770° C (Abb. 19) hat der Granatgrenzmischkristall die Zusammensetzung $\text{gro } 85 \text{ andr } 15$. Er koexistiert mit wo , hqz , an_{SS} und bildet mit ihnen die Phasenassoziationen gran_{SS} $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$. Das Dreiphasenfeld $\text{wo} + \text{an}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ ist bereits auf Ausgangszusammensetzungen mit einer Andraditkomponente von weniger als 2 Gew.% beschränkt.

Die erste Schmelze im untersuchten Schnitt erscheint bei 775° C und tritt mit den übrigen Phasen in Koexistenz.

Bei 860° C (Abb. 20) ist auf der Andraditseite noch ein schmales Feld $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{hqz}$ stabil und bildet mit Wollastonit des Dreiphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz}$. Ansonsten bestehen die

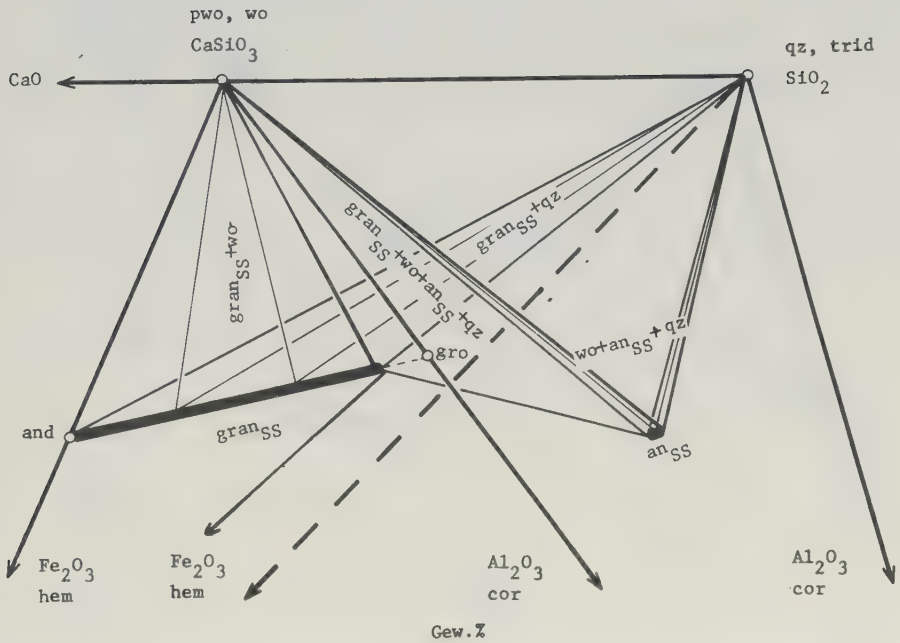


Abb. 19: Isobar - isothermen Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb}$ und $T = 773^\circ \text{ C}$ unter PtO_2 - Puffer.

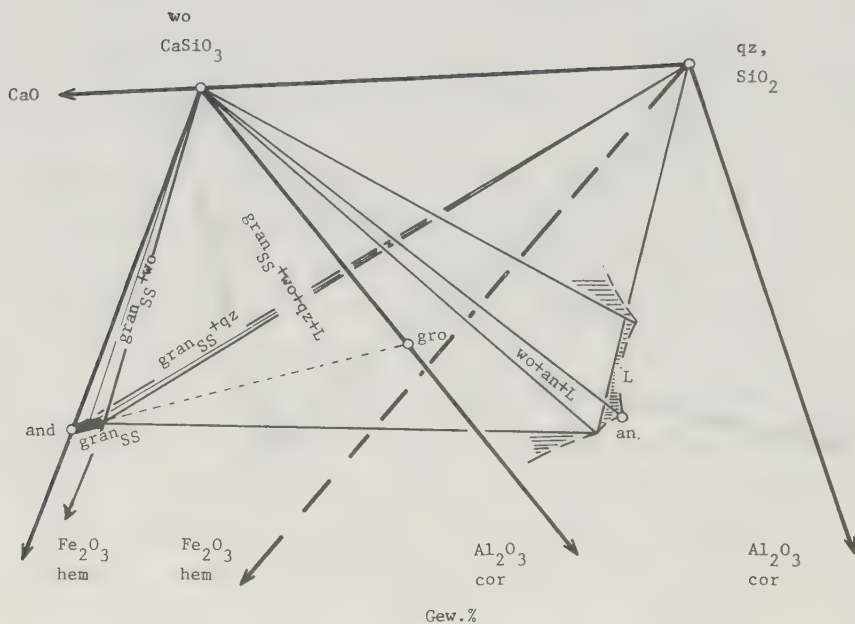


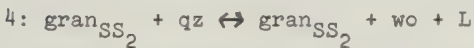
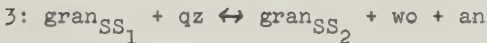
Abb. 20: Isobar - isotherme Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kb}$ und $T = 860^\circ \text{ C}$ unter PtO_2 - Puffer.

Mehrphasenvolumen $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{hqz} + \text{L}$ und $\text{wo} + \text{an} + \text{L}$.

Hämatit und Korund sind weitere stabile Phasen unter diesen Bedingungen und bilden untereinander sowie mit gran_{SS} , wo , an_{SS} , hqz , L alle möglichen Konoden aus.

II. Die isobaren Zerfalls- und Schmelzkurven der Paragenese $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{SiO}_2$ im TX - Schnitt.

Die wichtigen Reaktionen



aus den isobaren TX - Schnitten sind in Abb. 21 zusammen dargestellt.

Da bei Versuchen unterhalb $600^\circ \text{C}/1 \text{ atm}$ keine Reaktionen mehr abliefen, wurde dieser Kurvenast durch Extrapolation aus den höheren Druckbereichen ermittelt. Die Gleichgewichtstemperatur für die Reaktion $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{wo} + \text{an}$ bei 1 atm konnte aus den thermodynamischen Daten von Robie und Waldbaum errechnet werden. Dort sind in Intervallen von 100° diese Daten der Minerale als $f(T)$ aufgeführt. Die Temperatur für die Gleichgewichtsbedingung ΔG (freie Enthalpie) = 0 wurde graphisch ermittelt. Sie beträgt $T_{\Delta G=0} = 756^\circ \pm 10^\circ \text{K}$ ($483 \pm 10^\circ \text{C}$). Die Entropiewerte $S_T = 760^\circ \text{K}$ für die an der Reaktion be-

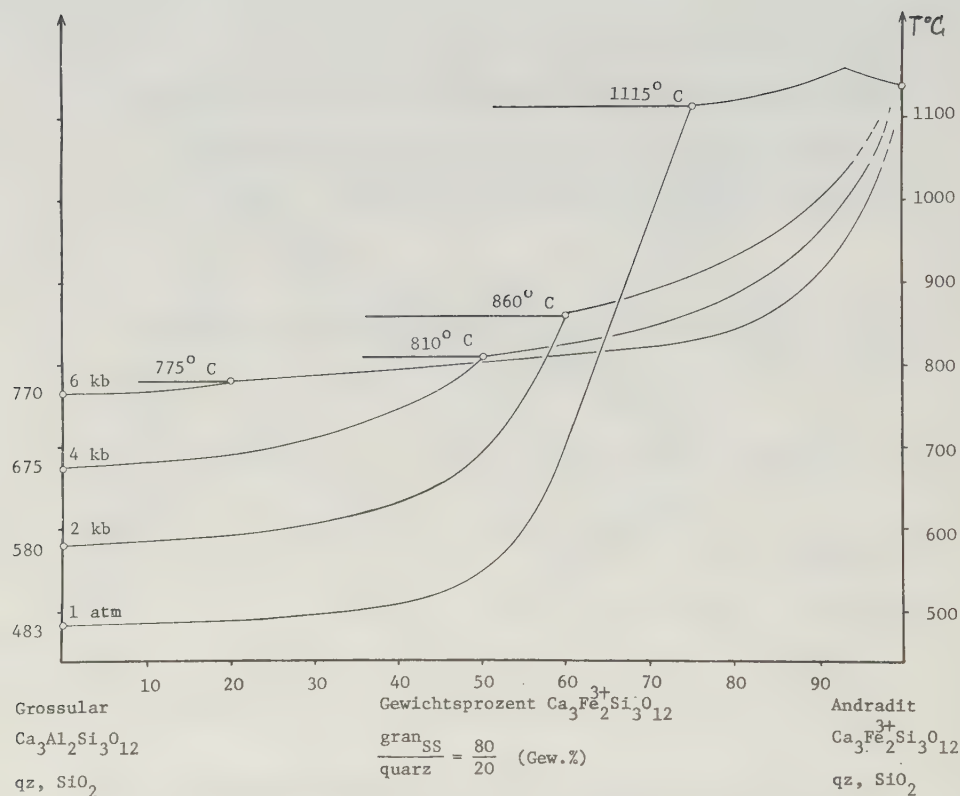


Abb. 21: Die isobaren Zerfalls- und Schmelzkurven der Paragenese $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{SiO}_2$ im TX - Schnitt.

teiligten Phasen wurden ebenfalls graphisch ermittelt. Daraus ergibt sich für die Steigung der Reaktion bei $756^{\circ} \text{ K} \backslash 1 \text{ atm}$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = 42 \pm 3^{\circ} \text{ K/1 kb}$$

Die Stabilitätsgrenze von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$ bei 1 atm zwischen 483 und 600° C wurde rückwirkend aus Abb. 22 durch Extrapolation von höheren Drucken auf 1 atm ergänzt.

Diese Darstellung (Abb. 21) zeigt, daß in allen isobaren TX - Schnitten der Fest - Festzerfall $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$ im Schmelzminimum vom Soliduszerfall $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{L}$ abgeschnitten wird. Hier liegt ein invarianter Punkt im isobaren TX - Schnitt. Er ist der Durchstichpunkt der quaternären Minimumschmelzkurve des Schnittes $\text{gro } 80 \text{ Gew.}\% \text{ qz } 20 \text{ Gew.}\% - \text{ and } 80 \text{ Gew.}\% \text{ qz } 20 \text{ Gew.}\%$. Mit steigendem Druck wird der Schmelzbeginn zu niedrigeren Temperaturen verschoben, die Zusammensetzung des Granatmischkristalles im Schmelzminimum ändert sich zum Grossular hin. Der Subsoliduszerfall wird durch Drucksteigerung zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Volumenänderungen bei diesen Reaktionen. Wegen der hohen Löslichkeit von fluider Phase in der Schmelze unter Druck ist das Gesamtvolumen von Festkörper + Schmelze + Dampf immer kleiner als das Volumen von Festkörper + Dampf. Die Temperaturen für den Soliduszerfall müssen sich mit Druckerhöhung zu tieferen Werten be-

bewegen. Für den Subsoliduszerfall ist das Gesamtvolumen von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{SiO}_2$ immer kleiner als das von $\text{gran}_{\text{SS}} + 2 \text{ wo} + \text{an}$, der Subsoliduszerfall muß deshalb mit steigendem Druck zu höheren Temperaturwerten gehen.

Die Zusammensetzung des Granates im thermischen Maximum der Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{SiO}_2$ verschiebt sich zum Andradit hin. Der Verlauf der isobaren Soliduskurven deutet an, daß für $P_{\text{H}_2\text{O}} \gtrsim 2 \text{ kb}$ dieses Maximum bereits beim Andradit liegt und in diesem Bereich, wie das thermische Maximum des reinen Andradites (Huckenholz und Yoder, 1971) nahezu druckunabhängig ist.

Die Reaktion $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{ wo} + \text{an}$ findet für 1 atm Gesamtdruck bei 483° C statt und hat eine Steigung

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = 48 \pm 5^\circ / \text{kb}$$

(gerechneter Wert von Seite $\frac{\Delta T}{\Delta P} = 43 \pm 3^\circ / \text{kb}$). Die Reaktion $\text{wo} + \text{an} + \text{qz} \leftrightarrow \text{L}$ verschiebt sich bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen. Es deutet sich hier für die Zusammensetzung $\text{gro} + \text{qz}$ bereits im ternären System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ein invarianter Punkt oberhalb 6 kb bei einer Temperatur zwischen 765° C und 780° C an, in dem sich diese beiden univarianten Reaktionen schneiden.

III. Die isochemen Gleichgewichtskurven für die Reaktionen

$\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$, $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow$
 $\text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{L}$ und die Minimumschmelzkurve $T_{\text{S}_{\text{min}}} = f(P)$ im
 Schnitt gros 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.%.

In einem PT - Diagramm (Abb. 22) sind für den Schnitt gros
 80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.% die iso-
 chemen Gleichgewichtsbedingungen (P,T) der Reaktionen

$\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$, $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} +$
 $\text{wo} + \text{L}$ für verschiedene Zusammensetzungen und die Minimum-
 schmelzkurve $T_{\text{S}_{\text{min}}} = f(P)$ aufgetragen.

Für die Zusammensetzungen mit andr_{60} und andr_{65} wurden die
 Zerfallstemperaturen der Phasenassoziation $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$
 bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ kb}$ zusätzlich bestimmt.

Aus dieser Darstellung lassen sich für den gesamten Schnitt
 die PTX - Bedingungen für diese beiden Reaktionen und für
 die Schmelzminima ablesen. Das absolute thermische Maxi-
 mum (1115°C) des Fest - Festzerfalles von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{SiO}_2$
 in diesem Schnitt wird von der Zusammensetzung and 75
 gros 25 + qz bei 1 atm Gesamtdruck erreicht. Der Schnittpunkt
 der univarianten Kurven der Reaktionen $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow$
 $2 \text{ wo} + \text{an}$ und $\text{wo} + \text{an} + \text{qz} \leftrightarrow \text{L}$ kann hier bereits näher zu
 ca. $775^\circ \text{C}/6,2 \text{ kb}$ bestimmt werden.

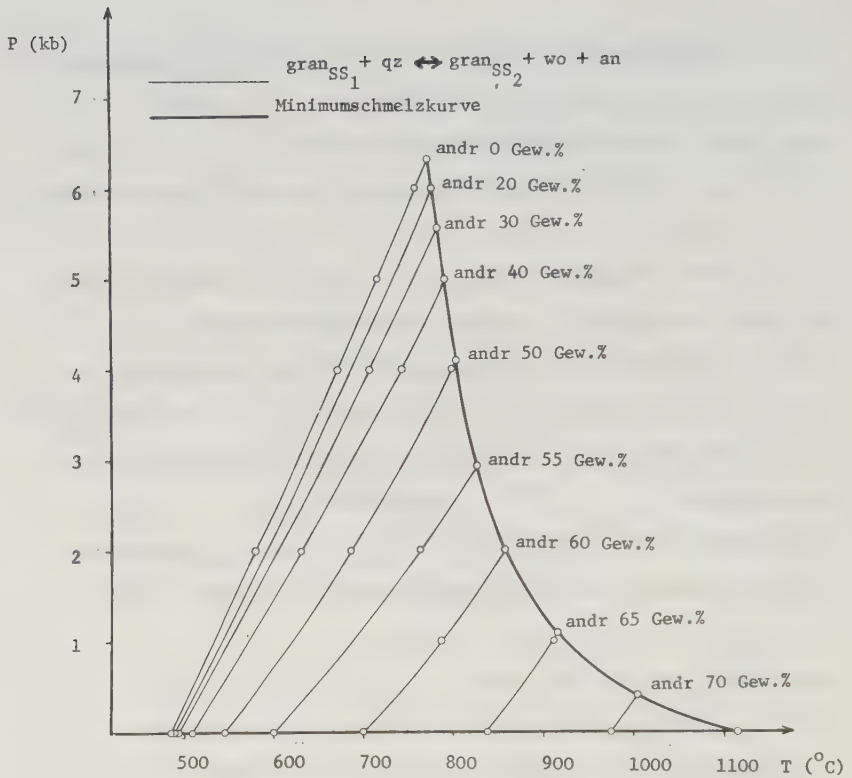


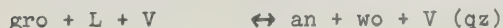
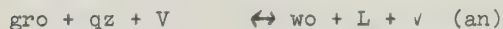
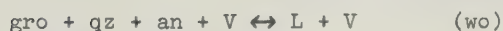
Abb. 22: Die isochemen Gleichgewichtskurven für die Reaktionen

$\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$, $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{L}$ und die Minimumschmelzkurve
 $T_{\text{Smin}} = f(P)$ im Schnitt gros 80 Gew.% qz 20 Gew.% -
 and 80 Gew.% qz 20 Gew.%.

IV. Druck - Temperatur - Diagramm für Zusammensetzungen innerhalb des Konzentrationsraumes an - wo - gro - qz im SiO_2 - reichen Teil des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems.

Dieses Diagramm wurde bereits einmal von Huckenholz et al. (1975) erstellt. Es kann nun aufgrund der hier ermittelten Daten belegt und ergänzt werden. (Abb. 23).

Im invarianten Schnittpunkt der degenerierten univarianten Reaktion $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{wo} + \text{an} (\text{L}, \text{V})^{1)}$ und der univarianten Reaktion $\text{wo} + \text{qz} + \text{an} + \text{V} \leftrightarrow \text{L} + \text{V} (\text{gro})$ sind sechs Phasen im Gleichgewicht. Somit gehen nach dem Schreinemaker - Prinzip noch weitere drei univariante Gleichgewichtskurven in diesen Punkt. Dies sind



Für die Reaktion $\text{gro} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{wo} + \text{an}$ ergibt sich eine Gerade

$$T_P [\text{kb}] = 48 \cdot P + 483^\circ \text{C}.$$

Vergleichbare Werte neueren Datums liegen von Newton (1965), Boettcher (1970), Storre (1970) und Holdaway (1972) vor.

Newton und Boettcher ermittelten Daten für $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ (Newton $600 \pm 10^\circ \text{C}$), $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kb}$ (Boettcher $635 \pm 15^\circ \text{C}$) und $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 - 6 \text{ kb}$ (Boettcher 760°C). Diese Daten wurden

1) Die in Klammern geschriebenen Phasen nehmen nicht an der univarianten Reaktion teil, sind aber im univarianten Schnittpunkt stabil.

an eisenhaltigen Grossularen ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - Gehalt = 1 % bei Newton; FeO - Gehalt = 0,95 %, Fe_2O_3 - Gehalt = 0,68% bei Boettcher) gemessen und liegen deshalb etwas über dem Wert von reinem Grossular. Zieht man dies in Betracht, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten der vorliegenden Arbeit. Die Gleichgewichtstemperaturen von Storre bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kb}$ mit $630 \pm 20^\circ \text{C}$ und von Holdaway bei $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$ mit 520°C hingegen liegen wesentlich höher.

Die Gleichgewichtskurve für die Reaktion $\text{wo} + \text{qz} \leftrightarrow \text{L} + \text{V} \text{ (gro)}$ hat eine negative Steigung $\frac{\Delta T}{\Delta P}$, da $V_{\text{wo+qz+v}} > V_{\text{L+V}}$. Der von Osborn und Muan (1960) angegebene Wert von 1170°C für 1 atm konnte nicht innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden, sondern ergab 1190°C .

Diese beiden univarianten Gleichgewichtskurven haben ihren invarianten Schnittpunkt bei 775°C 6,2 kb. Für die Kurve $\text{gro} + \text{qz} + \text{an} + \text{V} \leftrightarrow \text{L} + \text{V} \text{ (wo)}$ wurden die Punkte $770^\circ \text{C} / 7 \text{ kb}$ und $770^\circ \text{C} / 8 \text{ kb}$ bestimmt.

Das bedeutet, daß diese Reaktion nahezu druckunabhängig bei 770°C verläuft. Aufgrund der Volumina ist jedoch anzunehmen, daß sie eine, wenn auch geringe, negative Neigung zur Druckachse besitzt. Die Kurven $\text{gro} + \text{qz} + \text{V} \leftrightarrow \text{wo} + \text{L} + \text{V} \text{ (an)}$ und $\text{gro} + \text{L} + \text{V} \leftrightarrow \text{an} + \text{wo} + \text{V} \text{ (qz)}$ wurden nach Daten von Newton (1966) und Boettcher (1970) gezeichnet.

D. PETROLOGISCHE ANWENDUNG

Das Gleichgewicht der Reaktionen $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{an}$, $\text{gran}_{\text{SS}_1} + \text{qz} \leftrightarrow \text{gran}_{\text{SS}_2} + \text{wo} + \text{L}$ ist eine Funktion der drei Parameter Druck, Temperatur und Zusammensetzung.

Um diese Zerfallsreaktionen als "Barometer oder Thermometer" für natürliche Vorgänge der Gesteinsbildung zu verwenden, muß deshalb die Granatzusammensetzung genau bestimmt werden und einer der beiden Parameter, Druck oder Temperatur mit anderen petrogenetischen Kriterien gut abgeschätzt werden oder bekannt sein. Die experimentell bestimmten Gleichgewichtsbedingungen gelten strenggenommen nur für Paragenesen innerhalb des $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Systems (z.B. $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{wo} + \text{qz}$; $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{hem}_{\text{SS}} + \text{qz}$; $\text{gro} + \text{qz} + \text{an}$) das Gegenstand dieser Untersuchungen war. Für natürliche Paragenesen, die noch weitere Komponenten enthalten, gelten diese Daten jedoch als mögliche Maximalwerte der Stabilität von $\text{gran}_{\text{SS}} + \text{qz}$. Mit der Teilnahme anderer Komponenten ist in den meisten Fällen eine Stabilitätserniedrigung verbunden. Dies zeigen Untersuchungen an natürlichen Gesteinen von Kerrick, Crawford und Randazzo (1973), sowie eigene, noch nicht abgeschlossene, experimentelle Untersuchungen im System $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Hier wird durch Zunahme des Albites im Plagioklas (= plag) die thermische Stabilität der Paragenese $\text{gro} + \text{qz} + \text{plag}$ beträchtlich erniedrigt. Führt der Granat außer Andradit und Grossular noch andere Granatkomponenten, dann ist eine Stabilitätserhöhung

möglich.

Die PT - Bedingungen für den Soliduszerfall der Paragenese eisenreicher Grossular - Andradit - Mischkristalle mit einer SiO_2 - Phase liegen sehr hoch. Sie können, wenn überhaupt nur bei der Hochtemperatur - (Hochdruck) - Metamorphose erreicht werden. Hier besteht die Möglichkeit, daß solche Grandit - Quarz führenden Gesteine Bedingungen unterworfen sind, die diesen Soliduszerfall und die damit verbundene Teilaufschmelzung bewirken können. Unter den PT - Bedingungen der seichten Metamorphose sind in oxydierender Umgebung eisenreiche Grossular - Andradit - Mischkristalle mit SiO_2 - Phase stabil. Bei den Sauerstoffpartialdrücken während metamorpher Vorgänge, die in der Größenordnung von $f_{\text{O}_2} \approx 10^{-10} - 10^{-25}$ liegen, spielt der f_{O_2} - abhängige Zerfall $\text{and} + \text{qz} \leftrightarrow \text{wo} + \text{hed}$ (Liou, 1974), der bereits bei tieferen Temperaturen (z.B. $610^\circ \text{C} / 2 \text{ kb}_{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}}$ mit Ni - NiO - Puffer) abläuft, auch für die eisenreichen Andradit - Grossular - Mischkristalle die petrogenetisch wichtigere Rolle. Deshalb wird auch in der Natur die Paragenese andraditreicher Grandite mit Quarz im höher metamorphen Stadium selten sein. Sie wird durch die chemisch äquivalente Paragenese Hedenbergit + Wollastonit abgelöst. Um die eisenreiche Seite des untersuchten Schnittes für die Klärung metamorpher Vorgänge besser nutzbar zu machen, bedarf es deshalb weiterer Untersuchungen bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken ($\leftarrow f_{\text{O}_2}$ von $\text{PtO}_2 \leftrightarrow \text{Pt} + \text{O}_2$). Die Anwendung auf die natürliche Metamorphose wird durch den zusätzlichen

Parameter fO_2 erschwert. Nur wenn drei dieser Parameter bekannt sind, kann der vierte zuverlässig abgeschätzt werden.

Für Grossulargehalte über 70 Gew.% in den Grossular - Andradit - Mischkristallen ist für die untersuchten Reaktionen über den gesamten PT - Raum der Metamorphose eine gute Aussagekraft gegeben. Bei niedrigen Drucken der seichten Metamorphose treten im stark metamorphen Stadium, d.h. bei hohen Temperaturen, keine grossularreichen Mischkristalle mehr mit Quarz, sondern mit Wollastonit und Anorthit auf. Nur bei sehr hohen Drucken können auch im stark metamorphen Stadium diese beiden Phasen noch nebeneinander auftreten, da sich die Gleichgewichtstemperatur für $gran_{SS_1} + qz \leftrightarrow gran_{SS_2} + wo + an$ mit steigendem Druck erhöht (Abb. 21). Aufgrund dieses Temperaturanstieges von $48^\circ C/1 kb$ wird das Stadium der Paragenese $wo + an$ bei der Regionalmetamorphose viel seltener erreicht werden als bei der Kontaktmetamorphose, bei der mit der Temperaturerhöhung nicht zwangsweise eine Druckerhöhung verbunden ist, welche die Stabilität von $gran_{SS} + qz$ wiederum zu höheren Temperaturen verschiebt. Oberhalb des invarianten Punktes $775^\circ C / 6,2 kb$ (Abb. 23) beginnen die Phasenassoziationen $gro + qz + an$ und $gro + qz + wo$ zu schmelzen. Aluminiumreiche, kieselige Carbonatgesteine, die diese Paragenese mit grossularreichen Granditen enthalten, können deshalb unter hydrischen Bedingungen bei der Metamorphose in der tieferen Erdkruste teilweise aufgeschmolzen werden.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf natürliche Gesteine ist problemlos, wenn der Gehalt an weiteren Komponenten vernachlässigt werden kann.

Misch (1964) beschreibt das metamorphe Gebiet des Zentral - Nanga Parbat im Nordwest - Himalaya. An den kalkigen Einlagerungen unterscheidet er drei verschiedene Zonen hochgradiger Metamorphose. Die dafür charakteristischen Mineralien sind:

Zone 1: Wollastonit + Anorthit

Zone 2: Wollastonit + Grossular

Zone 3: Calcit + Quarz + Grossular

Für alle drei Zonen werden Paragenesen mit SiO_2 - Überschuß beschrieben. Der Übergang von Zone 2 nach Zone 1 verlief nach der Reaktion $\text{gros} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{wo} + \text{an}$. Das Auftreten der Al_2SiO_5 - Polymorphen Sillimanit im Bereich dieser hochgradigen Metamorphose und Disthen in den äußeren Zonen des Komplexes impliziert nach Richardson, Gilbert und Bell (1969) für den hochgradig metamorphen Bereich einen Mindestdruck von 5,5 kb. Grandit und Plagioklas sind nahezu die reinen Endglieder Grossular und Anorthit. Für X_{CO_2} ist ein Wert unterhalb 0,3 anzunehmen. Die experimentell ermittelte Gleichgewichtstemperatur für die Reaktion $\text{gros} + \text{qz} \leftrightarrow 2 \text{wo} + \text{an}$ für 5,5 kb liegt bei 740°C (Abb. 23). Diese Temperatur muß also in Zone 1 überschritten worden sein. Andererseits aber liegt die Schmelztemperatur von $\text{wo} + \text{an} + \text{qz}$

+ H₂O für 5,5 kb bei 785° C (Abb. 23). Damit ergibt sich für Zone 1 ein Temperaturintervall von ca 740 - 780° C, für Zone 2 eine Temperatur unter 740° C. Die Metamorphose ist hier, bei hohem aber räumlich annähernd konstantem Druck, vorwiegend durch Temperaturerhöhung vor sich gegangen.

In den Kalksteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz, BRD) findet Dreizler (1960) den Mineralbestand Diopsid, Prehnit, Vesuvian, Feldspat, Chlorit, Glimmer, Grandit und Quarz. Er stützt sich bei der Abschätzung der Kontakttemperatur auf die Stabilitätsbereiche von Chlorit und Biotit (nach Winkler, 1958), die im benachbarten Kontaktgestein zusammen auftreten. Dadurch ergab sich ein Temperaturbereich von 525° - 550° C. Der herrschende Druck wurde nach der geringen Mächtigkeit des Deckgebirges von ihm niedrig eingeschätzt.

Den Granat bestimmte er mittels Lichtbrechung und Gitterkonstante als wasserfreien Grandit mit der Zusammensetzung gro 80 and 20.

Die Existenz dieses Grandites konnte er in diesen PT - Bereich nicht einordnen, da er aufgrund der Arbeit von H. S. Yoder (1950) annahm, daß sich wasserfreier Grossular nur unter hohen PT - Bedingungen bildet. Durch zahlreiche Untersuchungen wurde inzwischen gezeigt, daß wasserfreier Grossular auch bei mäßigen PT - Bedingungen stabil ist (Strens, 1968; Newton, 1965; Huckenholz et al., 1975).

Die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit (Abb. 22) zei-

gen nun, daß dieser Grandit, entgegen der Annahme von Dreizler, in seiner Paragenese mit Quarz gerade bei mäßigen PT - Bedingungen stabil ist und somit gut in den von ihm abgeschätzten Temperaturbereich paßt.

Diese Paragenese gro + qz kann sogar selbst zur Abschätzung der Temperatur herangezogen werden.

Fuchs (1969) gibt den Druck in der Kontaktzone des Okergranites mit ungefähr 1,5 kb an. Für X_{CO_2} kann man einen Wert $< 0,3$ annehmen. Damit ergibt sich für die maximale thermische Stabilität des Grandites gro 80 and 20 in Gegenwart von Quarz eine Temperatur von 565°C (Abb. 22). Da noch zusätzliche Phasen, z.B. Na - reicher Orthoklas (Dreizler, 1960), an der Paragenese teilnehmen, muß eine weitere Stabilitätserniedrigung von gro + qz berücksichtigt werden. Für den Kontakt ergibt sich somit ein Temperaturbereich von ca. $520 - 550^{\circ} \text{C}$, der dem Wert von Dreizler (1960) nahezu entspricht.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Die Stabilität der Paragenese Grandit und Quarz ist eine Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung.

Aluminiumreiche Grandite zerfallen in Gegenwart einer SiO_2 - Phase bereits bei mäßigen Temperaturen durch die Subsolidusreaktion



Eisenreiche Grandite sind in Gegenwart einer SiO_2 - Phase bis über 1050°C stabil und zerfallen durch die **S**olidusreaktion



Die Subsolidusreaktion verschiebt sich bei Drucksteigerung zu höheren Temperaturen. Die Solidusreaktion sinkt durch Drucksteigerung zu tieferen Temperaturen und beschränkt dabei die Subsolidusreaktion zunehmend auf aluminiumreiche Grandite. Oberhalb 6,2 kb findet kein Soliduszerfall mehr statt; auch $\text{gro} + \text{qz}$ zerfällt hier unter Bildung von Schmelze.

F. TABELLEN

Tab. 1: Verwendete Ausgangszusammensetzungen:

Die Stöchiometrie entspricht:

80 Gew.% gran_{SS} + 20 Gew.% qz

mit nachfolgenden gran_{SS} - Zusammensetzungen

	Gew. %		Gew. %
Gro	100	And	0
Gro	90	And	10
Gro	80	And	20
Gro	70	And	30
Gro	60	And	40
Gro	50	And	50
Gro	40	And	60
Gro	30	And	70
Gro	20	And	80
Gro	10	And	90
Gro	7,5	And	92,5
Gro	5	And	95
Gro	2,5	And	95
Gro	2,5	And	97,5
Gro	0	And	100

Tab. 2: Ergebnisse der PT - Untersuchungen im Schnitt gro
80 Gew.% qz 20 Gew.% - and 80 Gew.% qz 20 Gew.%.

(Abkürzungen: d = Tag, h = Stunde, x = Kristalle,
o = Glas, () = in Spuren, // = Abschreckprodukt.)

Zusammensetzung: gro 80 Gew.% qz 20 Gew.%

Ausgangsmaterial x = wo + an + trid

T(°C) Dauer Ausgangsmaterial Reaktionsprodukt

Druck P_{gesamt} = 1 atm

500	36 d	o	o
500	36 d	x	wo+an+qz
550	36 d	o	o
550	38 d	x	wo+an+qz
600	34 d	o	wo(+an+qz)
600	34 d	x	wo+an+qz
630	24 d	o	wo(+an+qz)
630	24 d	x	wo+an(+qz)
740	36 d	o	wo+an(+qz)
840	36 d	x	wo+an+qz
860	14 d	o	wo(+an+qz)
900	22 d	o	wo+an+trid
1050	48 d	o	wo+an+trid
1060	19 d	x	wo+an+trid
1120	22 d	x	wo+an+trid
1135	16 d	x	pwo+an+trid
1140	6 h	x	pwo+wo+an+trid
1160	1 d	x	pwo+wo+an+trid
1180	8 h	x	pwo(+wo)+an+trid
1190	2 h	x	pwo+an+L
1190	1 h	x	pwo(+wo)+an+trid
1195	2 h	x	pwo+an+L
1230	1 h	x	pwo+an+L
1260	1 h	x	pwo+an+L
1270	1 h	x	an+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1320	1 h	x	an+L
1330	1 h	x	(an)+L
1360	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb}$

565	35 d	gro+qz	gro+qz
570	42 d	x(+gro+qz)	gro+qz
570	42 d	x(+qz)	gro+qz
575	28 d	gro+qz	gro+qz
580	42 d	x(+gro+qz)	wo+an+qz
595	28 d	x	wo+an+qz
680	26 d	o	wo+an+qz
680	26 d	x	wo+an+qz
700	14 d	o	wo+an+qz
700	14 d	x	wo+an+qz
770	8 d	o	wo+an+qz
830	6 d	o	wo+an+qz
830	6 d	x	wo+an+qz
870	5 d	o	wo+an+qz
870	5 d	x	wo+an+qz
900	8 d	o	wo+an+qz
910	8 d	x	wo+an+qz
960	1 d	x	wo+an+L
990	1 d	x	wo+an+L
1050	1 d	x	wo+an+L
1060	1 d	x	(wo)+an+L
1070	1 d	x	an+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb}$

660	14 d	x(+gro+qz)	gro+qz
660	14 d	x(+qz)	gro+qz
670	12 d	x(gro+qz)	gro+qz
670	12 d	x	gro+qz
670	12 d	gro+qz	gro+qz(wo)
680	12 d	gro+qz	wo+an+qz(+gro)

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
690	12 d	gro+qz	wo+an+qz(+gro)
710	12 d	x	wo+an+qz
730	8 d	x	wo+an+qz
750	10 d	o	wo+an+qz
770	6 d	x	wo+an+qz
790	8 d	x	wo+an+qz
810	8 d	x	wo+an+qz
815	7 d	x	wo+an+L
820	6 d	x	wo+an+L
850	8 d	x	wo+an+L
870	4 h	x	wo+an+L
920	10 h	x	wo+an+L
970	10 h	x	wo+an+L
980	9 h	x	wo+an+L
990	7 h	x	wo+an+L
1000	3 h	x	wo+an+L
1010	3 h	x	wo+(an)+L
1015	2 h	x	wo+(an)+L
1020	2 h	x	wo+L
1040	3 h	x	(wo)+L
1050	3 h	x	L
1070	1 h	x	L

Druck P_{H_2O} = 6 kb

750	18 d	x	wo+an+qz(gro)
750	18 d	gro+qz	gro+qz
760	12 d	x(+gro+qz)	wo+an+gro+qz
760	12 d	o(+gro+qz)	gro+qz
770	16 d	x(+gro+qz)	wo+an(+gro)+qz
770	16 d	o(+gro+qz)	gro+qz
775	22 d	x(+gro+qz)	gro+qz+wo(+an)
775	20 d	o(+gro+qz)	wo+(an+gro+qz)
785	18 d	o(+gro+qz)	wo+an+L
815	2h	o	wo+an+L
865	2h	o	wo+an+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
935	1 h	o	wo+an+L
960	1 h	o	wo+an+L
970	3 h	o	wo(+an)+L
980	3 h	o	wo+L
1000	1 h	o	wo+L
1005	2 h	o	wo+L
1010	1 h	x	(wo)+L
1020	1 h	x	L
1040	1 h	x	L

Zusammensetzung: (gro₉₀and₁₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
 Ausgangsmaterial x = (gran)+wo+an+trid

Druck P_{gesamt} = 1 atm

500	36 d	o	o
500	36 d	x	wo+an+trid
550	38 d	o	o
550	38 d	x	wo+an+qz
600	34 d	x	(gran)+wo(+an)+trid
600	34 d	x	(gran)+qo+an+trid
630	24 d	o	(gran)+wo(+an)+trid
630	24 d	x	(gran)+wo+an+trid
740	26 d	o	(gran)+wo+an+trid
840	26 d	x	(gran)+wo+an+trid
860	14 d	o	(gran)+wo+an+trid
900	22 d	o	(gran)+wo+an+trid
1050	48 d	o	(gran)+wo+an+trid
1110	16 d	x	(gran)+wo+an+trid
1120	1 d	x	wo+an+trid+L
1135	6 h	x	pwo(+wo)+an+trid+L
1180	8 h	x	pwo+an(+trid)+L
1200	2 h	x	pwo+an(+trid)+L
1270	2 h	x	an+L
1320	2 h	x	an+L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

$T(^{\circ}\text{C})$	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
560	9 d	x	gran+wo+an(+qz)
560	9 d	o(+gran+qz)	(gran)+o(+qz)
570	7 d	x	(gran)+qo+an(+qz)
570	7 d	o(+gran+qz)	gran(+qz+o)
580	11 d	x+o	gran+wo+an(+qz)
580	11 d	o	gran(+qz+o)+wo(+an)
590	7 d	o	gran+wo(+an+qz)
590	7 d	x	gran+wo+an(+qz)
630	6 d	x	gran+wo+an(+qz)
650	8 d	o	gran+wo+an(+qz)
715	8 d	x	gran+wo+an+qz
740	4 d	x	gran+wo+an(+qz)
780	6 d	o	gran+wo+an+qz
840	5 d	x	gran+wo+an+qz
850	5 d	o	gran+wo+an+qz
855	3 d	o	gran+wo+an+qz
860	2 d	o	(gran)+wo+qz+L
870	2 d	x	gran+wo+qz+L
870	2 d	o	wo+qz+L
880	6 h	x	wo+qz+L
930	0,5h	x	wo(+an)+qz+L
980	0,5h	x	wo(+an)+qz+L
1000	0,5h	o	wo+an+L

Druck $P_{H_2O} = 4\text{kb/PtO}_2$ - Puffer

670	2 d	o	gran+qz
680	3 d	o(+gran+qz)	gran(+wo)+qz
680	3d	x+o	gran(+wo+an)+qz
690	3 d	o	gran+wo+an+qz
700	2 d	o	gran+wo+an+qz
750	2 d	x	gran+wo+an+qz
750	2 d	o	gran+wo(+an)+qz
790	2 d	o	gran+wo+an+qz
800	2 d	x	gran+wo(+an)+qz

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
810	2 d	o	gran+wo(+an)+qz
815	6 h	x	gran+wo+qz+L
850	2 h	o	(gran)+wo(+qz)+L
890	1 h	o	wo+an(+qz)+L
950	1 h	o	wo+an(+qz)+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2\text{-Puffer}$

760	4 d	o	gran+qz
760	4 d	x	gran(+wo+an+qz)
770	6 d	o+x	gran+qo+an+qz
770	6 d	o(+gran+qz)	gran+qz
775	6 d	o	gran+wo+an+qz
775	6 d	x	gran+wo+an+qz+L
780	4 d	x	gran+wo+an+qz+L
790	3 d	x	gran+wo(+an)+qz+L
800	1d	o	gran+wo(+an)+qz+L
850	6 h	o	gran+wo+qz+L
900	3 h	o	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₈₀and₂₀)80Gew.% qz 20 Gew.%

Ausgangsmaterial x = gran_{SS}+wo+an+trid

Druck $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm.}$

550	30 d	o	o
550	30 d	x	(gran)+wo(+an)+trid
630	24 d	o	(gran)+wo(+an)+trid
840	26 d	o	gran+wo+an+qz
1050	48 d	o	gran+wo+an+trid
1110	16 d	o	gran+wo+an+trid
1120	1 d	x	(gran)+wo+trid+L
1135	6 h	x	pwo+wo+trid+L
1145	2 h	x	pwo+an+trid+L
1160	2 h	x	(pwo)+an+L
1170	2 h	x	an+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1180	2 h	x	(an)+L
1190	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

570	8 d	o	(gran+qz)+o
570	8 d	x	gran+(wo+an)+qz
580	8 d	o	gran+(qz)+o
580	8 d	x+o	gran+(wo+an)+qz
585	6 d	+(+gran+qz)	gran+qz
590	7 d	o(+gran+qz)	gran+qz
600	4 d	o(+gran+qz)	(gran)+wo(+an)+qz
610	4 d	o(+gran+qz)	gran+wo(+an)+qz
620	4 d	o(+gran+qz)	gran+wo(+an)+qz
660	6 d	o	gran+wo+an+qz
700	4 d	o	gran+wo+an+qz
750	6 d	o	gran+wo+an+qz
770	2 d	o	gran+wo+an+qz
810	1 d	o	gran+wo+an+qz
840	1 d	o	gran+wo+an+qz
850	2 d	o	gran+wo+an+qz
860	1 h	o	(gran)+wo(+an)+qz+L
860	1 h	x	gran+wo+an+qz
865	1 h	x+o	(gran)+wo(+an)+qz+L
870	1 h	x+o	wo(+an)+qz+L
880	1 h	o	wo(+an)+qz+L
890	1 h	o	wo(+an)+qz+L
910	1 h	o	wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb}$

660	6 d	o	(gran+qz)+o
660	6 d	x	gran+wo+an+qz
660	6 d	o(+gran+qz)	gran+qz
670	8 d	o	gran+qz
690	6 d	o	gran+qz

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
695	7 d	o	gran(+wo+an+qz)
700	7 d	o	gran(+wo+an)+qz
710	5 d	x	gran+wo+an+qz
710	5 d	o(gran+wo+an+qz)	gran+wo+an+qz
720	2 d	o	gran+wo+an+qz
750	4 d	o	gran+wo+an+qz
770	3 d	o	gran+wo+an+qz
790	2 d	o	gran+wo+an+qz
810	2 d	o	(gran)+wo(+an)+hqz+L
810	2 d	x	gran+wo+an+qz+L
820	8 h	o	gran+wo(+an+qz)+L
830	6 h	o	gran+wo(+an+qz)+L
850	4 h	o	gran+wo(+qz)+L
900	1 h	o	gran+wo(+qz)+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	4 d	o	gran+qz
770	3 d	o	gran+qz
770	3 d	x	gran(+wo)+qz
780	4 d	x	gran+wo+an+qz
780	4 d	x	gran+wo+an+qz
780	4 d	o	gran(+wo)+qz+L
780	4 d	x+o	gran+wo+an+qz
790	2 d	o	gran+wo(+an)+qz+L
790	2 d	x+o	gran+wo(+an)+qz+L
800	2 d	o	gran+wo(+an)+qz+L
840	1 d	o	gran+wo(+an)+qz+L
860	6 h	o	gran+wo(+an+qz)+L
900	4 h	o	gran+wo(+an)+qz+L
950	1 h	o	gran+wo(+qz)+L

Zusammensetzung: (gro₇₀ and₃₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%

Ausgangsmaterial x = gran_{SS}+wo+an+trid

Druck P_{gesamt} = 1 atm

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
600	30 d	o	(gran+wo)+o
600	30 d	x	gran+wo+an+qz
630	24 d	o	(gran+wo)+o
650	29 d	o	gran+wo(+an+qz)
650	29 d	x	gran+wo+an+qz
650	29 d	o(+x)	gran+wo(+an+qz)
700	32 d	o(+x)	gran+wo(+an+qz)
740	36 d	o(+x)	gran+wo(+an+qz)
780	24 d	o(+x)	gran+wo(+an+qz)
840	36 d	o	gran+wo(+an+qz)
860	14 d	o	gran+wo(+an)+qz
900	22 d	o	gran+wo+an+qz
1050	48 d	o	gran+wo+an+an+trid
1060	19 d	o	gran+wo+an+trid
1110	6 d	x	gran+wo+an+trid
1115	1 d	x	gran+wo+an+trid
1120	22 d	x	gran+wo+an(+L)
1120	2 d	o	(gran)+wo+trid+L
1130	2 d	o	wo+an+trid+L
1135	16 d	x	pwo+wo+trid+L
1140	6 h	x	pwo(+wo)+trid+L
1160	1 d	x	pwo+an+trid+L
1160	1 d	o	pwo(+an)+trid+L
1180	8 h	x	pwo+an(+trid)+L
1190	2 h	x	pwo+an+L
1195	2 h	x	pwo+an+L
1230	1 h	x	pwo+an+L
1250	1 h	x	(pwo)+an+L
1260	1 h	x	(pwo)+an+L
1270	1 h	x	an+L
1280	1 h	x	(an)+L
1320	1 h	x	L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1330	1 h	x	L
1360	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

560	9 d	x	gran+wo+an+qz
560	9 d	o(+gran+qz)	gran+qz
580	11 d	x+o	gran(+wo+an)+qz
590	7 d	o	gran+qz
610	8 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz
620	8 d	x	gran+wo+an+qz
650	8 d	o	gran+wo+an+qz
715	8 d	o	gran+wo+an+qz
740	4 d	o	gran+wo+an+qz
780	6 d	o	gran+wo+an+qz
840	5 d	x	gran+wo+an+qz
850	5 d	o	gran+wo+an+qz
855	2 d	o	gran+wo+an+qz
860	2 d	x	gran+wo(+an)+qz+L
870	2 d	o	gran+wo+qz+L
880	6 h	x	wo+qz+L
930	0,5h	x	wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

700	2 d	o	gran+qz
700	2 d	x	gran(+wo+an)+qz
710	1 d	o	gran(+wo)+qz
710	2 d	x	gran+wo+an+qz
720	2 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz
735	1 d	o(+x)	gran+wo+an+qz
750	2 d	o	gran+wo+an+qz
790	2 d	o	gran+wo+an+qz
805	1 d	o	gran+wo(+an+qz)
805	1 d	x	gran+wo+an+qz
810	4 h	o	gran+wo+qz(+L)

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
-------	-------	------------------	------------------

810	4 h	x	gran+wo(+an)(+L)
820	2 h	o	gran+wo+L
860	1 h	o	gran+wo+L
930	1 h	o	gran+wo+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	4 d	o	gran+qz
770	2 d	o	gran+qz
780	2 d	o	gran+qz
780	2 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz
790	2 d	o	gran(+wo)+qz(+L)
790	2 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz+L
800	2 d	o	gran(+wo+an)+qz
820	1 d	o(+x)	gran+wo+qz+L
860	4 h	o	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₆₀ and₄₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%

Ausgangsmaterial x = gran+wo+an+trid

Druck $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$

500	36 d	o	o
500	36 d	x	gran+wo+an+qz
550	36 d	o(+gran+qz)	(gran+qz)+o
550	38 d	x	gran+wo+an+qz
600	34 d	o(+x)	(gran+wo+an+qz)+o
630	24 d	o(+x)	gran+wo(+an+qz)
740	36 d	o(+x)	gran+wo+an+qz
840	36 d	o	gran+wo+an+qz
860	14 d	o	gran+wo+an+qz
900	22 d	o	gran+wo+an+qz
1050	56 d	o	gran+wo+an+trid
1090	24 d	o	gran+wo+an+trid
1110	16 d	o	gran+wo+an+trid
1120	1 d	o	gran+wo+trid+L
1135	6 h	x	(gran+wo)pwo+trid+L
1140	1 h	x	(gran+wo)+pwo+trid+L
1160	1 h	x	pwo(+an)+trid+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1180	8 h	x	pwo+an+trid+L
1200	2 h	x	pwo+an(+trid)+L
1210	2 h	x	pwo+an(+trid)+L
1220	1 h	x	pwo+an+L
1240	1 h	x	(pwo)+an+L
1260	1 h	x	(pwo)+an+L
1270	1 h	x	(an)+L
1290	1 h	x	L
1320	2 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

620	4 d	o	gran+qz
630	4 d	o	gran+qz
640	4 d	o	gran+qz
640	4 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz
650	5 d	o	gran(+wo)+qz
650	5 d	o(+x)	gran+wo(+an)+qz
660	4 d	o	gran+wo(+an)+qz
670	3 d	o	gran+wo+an+qz
690	3 d	o	gran+wo+an+qz
750	2 d	o	gran+wo+an+qz
790	2 d	x	gran+wo+an+qz
810	2 d	x	gran+wo+an+qz
850	2 d	x	gran+wo+an+qz
870	2 d	x	gran+wo+qz+L
880	6 h	x	gran+wo+qz+L
930	0,5h	x	gran+wo+qz+L
960	0,5	x	(gran)+wo+qz+L
980	0,5	x	wo+an+qz

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

720	2 d	o	gran+qz
730	2 d	o	gran+qz

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
740	2 d	o	gran+qz
750	2 d	o	gran(+wo)+qz
760	2 d	o	gran(+wo)+qz
760	2 d	o(+x)	gran+wo+qz
760	2 d	x	gran+wo+an+qz
790	2 d	o	gran+wo+an+qz
800	2 d	o	gran+wo+an+qz
810	2 d	o	gran+wo+an+qz
815	6 h	o	gran+wo(+an)+qz+L
820	4 h	o	gran+wo(+an)+qz+L
850	1 h	o	gran+wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/Pt}/_2$ - Puffer

780	1 d	o	gran + qz
790	1 d	o	gran + qz
800	1 d	o	gran+wo(+qz+L)
800	1 d	x	gran+wo(+an)+qz+L
810	1 d	o	gran+wo+qz+L
850	2 h	x	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₅₀ and₅₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran+wo+an+trid

Druck $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$

600	34 d	o	(gran)+wo
600	34 d	x	gran+wo+an+qz
600	34 d	o(gran+qz)	(gran+qz)+o
630	34 d	o	(gran)+o
630	34 d	o(gran+qz)	(gran+qz)+o
630	24 d	o(+x)	gran(+wo+qz)
740	36 d	o(+x)	gran+wo+an+qz
840	36 d	o	gran+wo+an+qz
900	22 d	o	gran+wo+an+qz
1050	52 d	o	gran+wo+an+trid
1100	8 d	x	gran+wo+an+trid

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1100	8 d	o	gran+wo+an+trid
1110	2 h	x	gran+wo+an+trid
1115	2 h	x	gran+wo+an+trid
1120	1 h	x	gran+wo+trid(+L)
1130	1 h	x	gran+pwo(+wo)+trid+L
1135	1 h	x	gran(+wo)+pwo+trid+L
1140	1 h	x	gran(+wo)+pwo+trid+L
1150	1 h	x	pwo+trid+L
1160	1 h	x	pwo+trid+L
1170	1 h	x	pwo(+an)+trid+L
1180	1 h	x	pwo(+an)+trid+L
1200	1 h	x	pwo+an+trid+L
1210	1 h	x	(pwo)+an+trid+L
1220	1 h	x	pwo+an+L
1230	1 h	x	pwo+an+L
1230	1 h	x	(an)+L
1250	1 h	x	(an)+L
1260	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

670	3d	o	gran+qz
690	3 d	o	gran+qz
690	3 d	o(+x)	gran(+wo)+qz
700	3 d	o	gran+wo+qz
730	3 d	o	gran+wo+qz
730	3 d	o(+x)	gran+wo+an+qz
730	3 d	x	gran+wo+an+qz
760	2 d	o	gran+wo+an+qz
790	2 d	o	gran+wo+an+qz
810	2 d	x	gean+wo+an+qz
830	2 d	x	gran+wo+an+qz
850	2 d	x	gran+wo+an+qz
855	2 d	x	gran+wo+an+qz
860	1 d	x	gran+wo+qz+L
860	2 h	o	gran+wo+qz+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
880	2 h	x	gran+wo+qz+L
890	1 h	x	gran+wo+qz+L
900	1 h	x	(gran)+wo+qz+L
900	1 h	o	wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

750	18 h	o	gran(+qz)
750	18 h	x	gran(+wo)+qz
750	18 h	o(+x)	gran+qz
770	12 h	o	gran+qz
790	10 h	o	gran+qz
800	10 h	o	gran+qz
805	16 h	o	gran+wo+qz
810	14 h	o	gran+wo+qz
815	8 h	o	gran+wo+qz(+L)
820	8 h	o	gran+wo+qz+L
820	8 h	o(+x)	gran+wo+qz+L
820	8 h	o+x	gran+wo+qz+L
840	1 h	x	gran+wo+qz+L
860	1 h	x	gran+wo+qz+L
900	1 h	x	gran+wo+qz+L
950	1 h	x	gran+wo+qz+L
1000	1 h	x	gran+wo+qz+L
1050	2 h	x	gran+wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	1 d	o	gran+qz
760	1 d	x	gran+wo(+an)+qz
790	1 d	o	gran+qz
800	1 d	o	gran+qz
805	1 d	o	gran+wo+qz+L
810	1 d	o	gran+wo+qz+L
810	1 d	x	gran+wo+qz+L
830	6 h	x	gran+wo+qz+L
850	4 h	x	gran+wo+qz+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
900	2 h	x	gran+wo+qz+L
950	2 h	x	gran+wo+qz+L
1000	1 h	x	gran+wo+qz+L
1050	1 h	x	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₄₀ and₆₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran+wo+an+trid

Druck P_{gesamt} = 1 atm

630	24 d	o	(gran)+o
630	24 d	o(+gran+qz)	gran(+qz)+o
630	24 d	x	gran+wo+an+qz
680	32 d	o	gran+qz
680	32 d	o(gran+qz)	gran+qz
740	36 d	o	gran+wo+an+qz
840	36 d	o	gran+wo+an+qz
900	22 d	o	gran+wo+an+trid
1050	58 d	o	gran+wo+an+trid
1100	8 d	x	gran+wo+an+trid
1110	2 h	x	gran+wo+an+trid
1115	2 h	x	gran+wo+an+trid
1120	1 h	x	gran+wo(+an)+trid+L
1130	1 h	x	gran(+wo)+pwo+trid+L
1135	1 h	x	gran(+wo)+pwo+trid+L
1140	1 h	x	gran+pwo+trid+L
1150	1 h	x	gran+pwo+trid+L
1160	1 h	x	(gran)+pwo+trid+L
1180	1 h	x	pwo+trid+L
1190	1 h	x	pwo(+and)+trid+L
1210	1 h	x	pwo(+an)+trid+L
1220	1 h	x	pwo+an+L
1230	1 h	x	(pwo+an)+L
1240	1 h	x	/pwo+an/+L
1250	1 h	x	/pwo/+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1270	1 h	x	/pwo/+L

Druck $P_{H_2O} = 1 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	2 d	o	(gran+qz)+o
770	2 d	o	gran+qz(+o)
780	2 d	o	gran+qz
790	2 d	o	gran+wo+qz
790	1 d	gran+qz	gran+wo+qz
800	1 d	o	gran+wo+qz
810	2 d	gran+qz	gran+wo(+an)+qz

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

700	3 d	o	gran+qz
760	2 d	o	gran+qz
790	2 d	o	gran+qz
810	2 d	o	gran+qz
830	2 d	o	gran+qz
850	2 d	o	gran+qz
860	1 d	o	gran
860	1 d	x	gran+wo+an+qz
860	1 d	o(+x)	gran(+wo+an)+qz
870	1 d	o+x	gran+wo+qz+L
870	1 h	o	gran+wo+qz+L
890	1 h	x	gran+wo+qz+L
900	1 h	x	gran+wo+qz+L
1000	1 h	x	gran+wo+qz+L
1010	1 h	x	wo+qz+L
1050	1 h	x	wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	2 d	o	gran+qz
780	2 d	o	gran+qz

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
790	2 d	o	gran+qz
800	2 d	o	gran+qz
800	2 d	x	gran(+wo)+qz
810	2 d	o	gran+qz
810	2 d	x	gran(+wo)+qz
820	2 d	o	gran+qz
820	2 d	x	gran+wo(+an)+qz
830	1 d	o	gran+wo+qz+L
830	1 d	x	gran+wo+qz+L
850	6 h	x	gran+wo+qz+L
900	6 h	x	gran+wo+qz+L
1000	1 h	x	gran+wo+qz+L
1050	0,5h	x	gran+wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

760	2 d	o	gran+qz
790	2 d	o	gran+qz
810	2 d	o	gran+qz
810	2 d	o	gran+qz
810	1 d	x	gran+wo+qz
820	1 d	o	gran+wo+qz+L
820	1 d	x	gran+wo+qz+L
830	1 d	x	gran+wo+qz+L
850	6 h	x	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₃₅and₆₅) 80 Gew.% qz 20 Gew.%

Druck $P_{H_2O} = 1 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

890	2 d	o	gran+qz
900	2 d	o	gran+qz
910	3 d	o	gran+qz
920	2 d	o	gran+wo+qz
920	2 d	o(+gran+qz)	gran+wo+qz
920	2 d	gran+qz	gran+wo+qz
940	2 d	gran+qz	gran+wo(+an)+qz

Zusammensetzung: (gro₃₀ and₇₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran+wo+an+trid

T(°C) Dauer Ausgangsmaterial Reaktionsprodukt

Druck P_{gesamt} = 1 atm

900	24 d	o	gran+qz
950	26 d	o	gran+qz
1000	22 d	o	gran+wo+trid
1000	22 d	x	gran+wo+an+trid
1050	56 d	o	gran+wo+an+trid
1070	18 d	x	gran+wo+an+trid
1090	19 d	x	gran+wo+an+trid
1110	16 d	x	gran+wo+an+trid
1115	14 d	x	gran(+wo)+trid(+L)
1120	2 d	x	gran+wo+trid+L +hem
1130	2 d	x	gran+wo+trid+L +hem
1140	1 d	x	gran(+wo)+pwo+trid+L +hem
1150	1 d	x	gran+pwo+trid+L
1160	1 d	x	pwo+trid+L +hem
1170	1 d	x	pwo+trid+L
1190	1 d	x	pwo+trid+L
1200	1 d	x	pwo(+an)+L
1210	1 d	x	pwo(+an)+L
1220	1 d	x	pwo(+an)+L
1230	1 d	x	(an)+L
1240	6 h	x	(an)+L

Druck P_{H₂O} = 2 kb/PtO₂ - Puffer

~820	2d	o	gran+qz
840	2 d	o	gran+qz
860	1,5d	o	gran+qz
880	2 d	o	gran+qz
890	1 d	o	gran+qz
895	1 d	o	gran(+wo)+qz
895	1 d	x	gran+wo+an+qz
900	1 d	o	gran+wo+qz+L+ /hem/

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
910	6 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
920	4 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
950	1 h	x	gran+wo+qz+L
1050	1 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

780	2 d	o	gran+qz
790	2 d	o	gran+qz
810	2 d	o	gran+qz
840	1 d	o	gran+qz
850	1 d	o	gran+wo+qz+L
850	1 d	x	gran+wo+qz+L+/hem/
870	6 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
890	2 h	x	gran+wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

800	1 d	o	gran+qz
810	1 d	o	gran+qz
820	1 d	o	gran+wo+qz(+L)
820	1 d	x	gran+wo+qz+L
840	6 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
860	4 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
900	1 h	x	gran+wo+qz+L
950	1 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
1000	1 h	x	gran+wo+qz+L

Zusammensetzung: (gro₂₀ and₈₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran

Druck $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$

1050	54 d	o	gran+qz
1070	26 d	o	gran+qz

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1090	22 d	o	gran+qz
1100	18 d	o	gran+qz
1100	18 d	x	gran+qz
1110	18 d	o	gran+qz
1120	18 d	x	gran+qz
1125	14 d	x	gran+wo+qz+L+/hem/
1130	1 d	x	gran(+pwo)+wo+L+/hem/
1140	1 d	x	gran+pwo+qz+L
1160	6 h	x	gran+pwo+qz+L+/hem/
1170	4 h	x	pwo+trid+L
1180	2 h	x	pwo+trid+L
1190	2 h	x	pwo+trid+L
1200	2 h	x	pwo+trid+L
1210	2 h	x	pwo+trid+L
1220	2 h	x	pwo(+an)+L
1230	1 h	x	pwo(+an)+trid+L
1240	1 h	x	(pwo)+L
1260	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

880	1 d	o	gran+qz
900	1 d	o	gran+qz
910	1 d	o	gran+qz
920	1 d	o	gran+wo+qz+L
920	6 h	x	gran+wo+qz+L
940	4 h	x	gran+wo+qz+L
1000	0,5h	x	gran+wo+qz+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

860	8 h	o	gran+qz
870	6 h	o	gran+qz
880	4 h	o	gran+wo+qz+L
890	4 h	o	gran+wo+qz+L
900	0,5h	x	gran+wo+qz+L
1000	0,5h	x	gran+wo+qz+L

T(°C) Dauer Ausgangsmaterial Reaktionsprodukt

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

800	1 d	o	gran+qz
820	1 d	x	gran+qz
820	.1 d	o	gran(+wo)+qz
830	1 d	o	gran+wo+qz+L
830	2 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/
860	1 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/

Zusammensetzung: (gro₁₀ and₉₀) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran + trid

Druck $P_{H_2O} = 1 \text{ atm}$

1050	58 d	o	gran+trid(+hem)
1090	28 d	o	gran+trid(+hem)
1090	28 d	x	gran+trid(+hem)
1110	14 d	x	gran+trid(+hem)
1130	16 d	o o	gran+trid(+hem)
1140	14 d	o	gran+trid(+hem)
1150	16 d	o	gran+pwo+trid+L+/hem/
1160	6 h	x	(gran)+pwo+trid+hem+L
1170	4 h	x	pwo+trid+hem+L
1180	2 h	x	pwo+trid+L+/hem/
1190	2 h	x	pwo+trid+L+/hem/
1210	2 h	x	pwo+trid+L+/hem/
1220	1 h	x	pwo+L
1130	1 h	x	pwo+L
1140	1 h	x	(pwo)+L
1150	1 h	x	/(pwo)/+L
1150	4 h	o	L
1160	1 h	x	L

Druck $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

900	2,5d	o	gran(+qz+hem)
-----	------	---	---------------

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
950	2 d	o	gran(+qz+hem)
1000	2 d	o	gran(+qz+hem)
1010	3 h	o	gran+wo+qz+/hem/+L
1010	3 h	x	gran+wo+qz+/hem/+L
1040	3 h	x	gran+wo+qz+/hem/+L

Druck $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

800	2 d	o	gran(+qz+hem
850	2 d	o	gran(+qz+hem)
900	1 d	o	gran(+qz+hem)
920	2 d	o	gran(+qz+hem)
940	1 d	o	gran(+qz+hem)
960	1 d	o	gran(+qz+hem)
970	1 d	o	gran(+qz+hem)
980	1 h	x	gran+wo+qz+/hem/+L
1000	1 h	x	gran+wo+qz+/hem/+L

Druck $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer

800	2 d	o	(gran+qz+hem)+o
850	2 d	o	gran(+qz+hem)
870	1 d	o	(gran+qz+hem)+o
890	2 d	o	gran+qz(+hem)
900	1 d	o	gran(+qz+hem)
910	2 h	o	gran(+qz+hem)
920	1 h	o	gran+wo+qz+L+/hem/
930	1 h	x	gran+wo+qz+L+/hem/

Zusammensetzung: (gro₅ and₉₅) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran+trid(+hem)

Druck $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$

1050	54 d	o	gran+trid(+hem)
1100	21 d	x	gran+trid
1120	33 d	o	gran(+trid+hem)

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
1140	16 d	o	gran+trid(+hem)
1150	26 d	o	gran+trid(+hem)
1150	26 d	o	gran+trid(+hem)
1160	24 d	x	gran+pwo+hem+trid
1170	14 d	x	pwo+hem+trid
1180	6 h	x	pwo+hem(+trid)+L
1190	4 h	x	pwo+hem(+trid)+L
1200	2 h	x	pwo+/hem+/L
1210	2 h	x	pwo+/hem+/L
1230	2 h	x	pwo+/hem+/L
1240	2 h	x	pwo+/hem+/L
1260	1 h	x	/pwo+hem+/L

Zusammensetzung: (gro_{2,5} and_{97,5}) 80 Gew.% qz 20 Gew.%
Ausgangsmaterial x = gran(+hem)

Druck P_{gesamt} = 1 atm

1050	54 d	o	gran+trid(+hem)
1100	26 d	x	gran+trid(+hem)
1120	22 d	x	gran+trid(+hem)
1140	20 d	x	gran+trid(+hem)
1150	22 d	x	gran+pwo+hem+trid
1160	18 d	x	gran+pwo+hem+trid
1170	9 h	x	pwo+hem+trid+L
1190	2 h	x	pwo+hem+trid+L

Zusammensetzung: gro+qz+an

Druck P_{H₂O} = 7 kb

700	6 h	x	gro+qz+an
720	6 h	x	geo+qz+an
740	4 h	x	gro+qz+an
760	4 h	x	gro+qz+an
770	4 h	x	(gro+qz)+an+L
780	4 h	x	(gro+wo)+an+L
790	3 h	x	wo(+an)+L

T(°C)	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt
-------	-------	------------------	------------------

Druck P_{H_2O} = 8 kb

740	3 h	x	gro+qz+an
760	2 h	x	gro+qz+an
770	4 h	x	gro+qz+an(+wo+L)
780	3 h	x	(wo)+an+L
790	3 h	x	(wo)+an+L
800	2 h	x	(wo)+an+L

Tab. 3: Ergebnisse der Gitterkonstanten von Granaten der Mehrphasenfeder im isobaren
 TX - Schnitt bei $P_{\text{gesamt}} = 1 \text{ ktm.}$

Ausgangsmaterial: grangS 80 Gew. % qz 20 Gew. %	Gitterkonstanten a_0 (Å) von grangS im Mehrphasenfeld			
	$T = 1050^\circ\text{C}$	$T = 950^\circ\text{C}$	$T = 850^\circ\text{C}$	$T = 750^\circ\text{C}$
gro 80 and 20	12,004	11,989	11,987	11,968
gro 70 and 30	12,040	11,993	11,976	11,976
gro 60 and 40	11,993	11,984	11,989	11,975
gro 50 and 50	12,002	11,996	11,972	
gro 40 and 60	<u>11,991</u>			
Mittelwert:	12,000	11,988	11,981	11,973
	=====	=====	=====	=====

Tab. 4: Ergebnisse der Gitterkonstanten von Granaten der Mehrphasenfeder im isobaren

TX - Schnitt bei $P_{H_2O} = 2 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer.

Ausgangsmaterial: Gitterkonstanten a_0 (Å)
 gran_{GS} 80 Gew. % qz 20 Gew. % von gran_{GS} im Mehrphasenfeld

	T = 1000°C	T = 900°C	T = 880°C	T = 840°C	T = 750°C	T = 680°C	T = 625°C
gro 90 and 10					11,958	11,937	11,931
gro 80 and 20				11,962	11,965	11,947	11,929
gro 70 and 30			11,983	11,971	11,966	11,940	11,918
gro 60 and 40			11,988	11,969	11,949	11,952	
gro 50 and 50		11,991	11,991	11,962	11,952	11,949	
gro 40 and 60		12,007	11,982				
gro 30 and 70	12,042	11,993					
gro 20 and 80	<u>12,028</u>						
Mittelwert:	<u>12,035</u>	<u>11,997</u>	<u>11,986</u>	<u>11,966</u>	<u>11,958</u>	<u>11,945</u>	<u>11,926</u>
	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====

Tab. 5: Ergebnisse der Gitterkonstanten von Granaten der Mehrphasenfeder im isobaren
 TX - Schnitt bei $P_{H_2O} = 4 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer.

Ausgangsmaterial granat 80 Gew.%, qz 20 Gew.%	Gitterkonstanten a_0 (Å) von granat im Mehrphasenfeld					
	T = 1000°C	T = 900°C	T = 830°C	T = 790°C	T = 750°C	T = 700°C
gro 90 and 10				11,949	11,930	11,902
gro 80 and 20				11,943	11,934	11,894
gro 70 and 30	12,021		11,980	11,941	11,927	
gro 60 and 40	12,053	12,018	11,970	11,939	11,921	
gro 50 and 50	12,055	12,024	11,975			
gro 40 and 60	12,039	12,028	11,983			
gro 30 and 70	12,041	12,019				
gro 20 and 80	12,051					
gro 10 and 90	12,043					
Mittelwert:	12,047	12,022	11,977	11,943	11,928	11,898
	=====	=====	=====	=====	=====	=====

Tab. 6: Ergebnisse der Gitterkonstanten von Granaten der Mehrphasenfeder im isobaren TX - Schnitt bei $P_{H_2O} = 6 \text{ kb/PtO}_2$ - Puffer.

Ausgangsmaterial:		Gitterkonstanten a_0 (Å)			
Gran _{SS} 80 Gew. % qz 20 Gew. %		von Gran _{SS} im Mehrphasenfeld			
		T = 1000°C	T = 900°C	T = 850°C	T = 800°C
Gro 90 and 10			12,028	12,020	11,934
Gro 80 and 20			12,036	12,026	11,947
Gro 70 and 30		12,049	11,026	12,019	11,942
Gro 60 and 40		12,052	12,033	12,014	
Gro 50 and 50		12,054	12,031	12,024	
Gro 40 and 60		12,035	12,038	12,020	
Gro 30 and 70		12,040	12,042	12,031	
Gro 20 and 80		12,047	12,030		
Gro 10 and 90		12,038			
Mittelwert:		12,045	12,033	12,022	11,941
		=====	=====	=====	=====

1
2
3
4

G. LITERATURVERZEICHNIS

ASTM - Kartei (1969): Powder Diffraction File. American Society for Testing and Materials

Boettcher, A.L. (1970): The system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressure and temperature. J. Petrol. 11/ 337 - 379

Bowen, N.L + Tuttle, O.F.: Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Mem. Geol. Soc. Amer. 74.

Bridgman, P.W. (1949): The physics of high pressure.

Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, M.A. (1963): Rockforming Minerals, Vol 4/ 179 - 230. Longmans, London.

Dreizler, J. (1960): Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz). Beitr. Miner. Petrol. 7/ 439 - 468.

Eugster H.P. (1957): Heterogeneous reactions involving oxydation and reduction at high pressures and temperatures. J. Chem. Phys. 26/ 760 - 1761.

Eugster, H.P. + Wones, D.R. (1962): Stability relations of the ferrugious biotite, annite. J. Petrol. 3/ 82 - 125.

Fuchs, W. (1969): Untersuchungen zur Geologie und Petrographie des Okerplutos im Harz. Clausthaler Tektonische Hefte 9/ 111 - 185.

Gmelin (1942): Handbuch der Chemie. Band Pt, Teil C. Verlag Chemie, Berlin.

- Gordon, T.M. + Greenwood, H.J. (1971): The stability of grossularite in H_2O - CO_2 -mixtures. Amer. Miner. 56/ 1674 - 1688
- Gustafson, W.J. (1973): The Stability of Andradite, Hedenbergite and Related Minerals in the System Ca-Fe-Si-O-H. J. Petrol. 15/ 455 - 496.
- Hays, J.F. (1967): Lime-alumina-silica. Carnegie Inst. Washington Year Book 65/ 234 - 239.
- Holdaway, M.J. (1972): Ideality of the Grossularite - Andradite Solid Solution. Contrib. Mineral. Petrol. 37/ 320 - 324.
- Huckenholz, H.G. (1969): Synthesis and stability of Ti-andradite. Amer. J. Sci., Schairer V267-A/209 - 232.
- Huckenholz, H.G.; Lindhuber, W. + Springer, J. (1974): The join $CaSiO_3$ - Al_2O_3 - Fe_2O_3 of the CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 quaternary system and its bearing on the formation of granditic garnets and fassaitic pyroxenes. N. Jb. Miner. Abh. 121/ 160 - 207.
- Huckenholz, H.G. + Yoder, H.S., Jr. (1971): Andradite stability relations in the $CaSiO_3$ - Fe_2O_3 join up to 30 kb. N. Jb. Miner. Abh. 114/ 246 - 280.
- , (1974): The gehlenite- H_2O and wollastonite- H_2O systems. Carnegie Inst. Washington Year Book 73/ 440 - 443.
- Huckenholz, H.G., Hölzl, E. + Lindhuber, W. (1975): Grossularite, its solidus and liquidus relations in the CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system up to 10 kb. N. Jb. Miner. Abh. 124/ 1 - 46.
- Huebner, J.S. (1971): Hydrostatic Buffering Techniques. Research Techniques for High Pressure and High Temperature, edited by G.C. Ulmer/ 122 - 177. Springer - Verlag.

- Huang, W. L. und Wyllie, P.J. (1975): Melting und Subsolidus Phase Relationships for CaSiO_3 to 35 Kilobars Pressure. Amer. Mineral. 60/ 213 - 217.
- Jaffe, H.W. (1956): Application of the Rule of Gladstone and Dale to Minerals. Amer. Mineral. 41/ 757 - 777.
- Kerrick, D.M.; Crawford, K.E. + Randazzo, A.F. (1972): Metamorphisme of Calcareous Rocks in Three Roof Pendants in the Sierra Nevada, California. J. Petrol. 14 - III/ 303 - 323.
- Kurshakova, L.D. (1970): Experimental study of the hedenbergite + wollastonit = andradite + quartz reaction. Ocherki Fiz. Khim. Petrol. 2/ pp - 115.
- Kushiro, I. (1963): Wollastonite - Pseudowollastonite Inversion. Carnegie Institution, Washington, Year Book 63/ 64.
- Lindhuber, W. (1971): Der Schnitt Andradit-Grossular im $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System bei 1 atm. Gesamtdruck. - Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität München.
- Liou, J.G. (1974): ~~St~~ability Relations of Andradite-Quartz in the System Ca-Fe-Si-O-H. Amer. Miner. 59 - II/ 1016 - 1025.
- Luth, W.C. + Tuttle, O.F. (1963). Externally Heated Cold Seal Pressure Vessels for Use to 10,000 bars and 750°C . Amer. Mineral. 49/ 1321 - 1330.
- Mc. Connel, D. (1964): Refrignce of Garnets and Hydrogarnets. Canad. Mineral. 8/11-22

- Merrin, S. (1962): Experimental investigations of epidote paragenesis. Unpublished Ph. D. thesis, The Pennsylvania State University.
- Misch, P. (1964): Stable association wollastonite-anorthite and other calc-silicate assemblages in amphibolite facies crystalline schists of Nanga Parbat, northwest Himalaya. Beitr. Miner. Petrol. 10/ 315 - 356.
- Muan, A. and Gee, C.L. (1958): System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Air, Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement, Fig. 2095/ 13.
- Neff, H. (1962): Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur. Verlag Oldenburg, München / 269 - 274.
- Newton, R.C. (1965): The thermal stability of zoisite. J. Geol. 73/ 431 - 441.
- , R.C. (1966): Some calc-silicate equilibrium relations. Amer. J. Sci. 264/ 204 - 222.
- Novak, G.A. + Gibbs, G.V.: The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. Amer. Mineral. 56/ 791 - 825.
- Osborn, E.F. + Muan, A. (1960): Phase equilibrium diagrams of oxide systems. Plate 1, the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Plate 10, the system $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- Pistorius, C.W.F.T. + Kennedy, G.C. (1960): Stability relations of grossularite und hydrogrossularite at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 258/ 247 - 257.

- Richardson, S.W.; Gilbert, M.C. + Bell, P.M. (1969): Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point. Amer. J. Sci. 267/ 259 - 272.
- Robie, R. A. und Waldbaum D. R. (1968): Thermodynamical Properties of Minerals and Related Substances at 298,15° K (25° C) and One Atmosphere (1, 013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures. Geol. Sur. Bul. 1959.
- Schairer, J.F. (1959): Phase Equilibria with Particular Reference to Silicate Systems. Bockris, J.O.M. + White, J.L. + Mackenzie, J.D.: Physicochemical Measurement at High Temperatures. S. 117 - 133.
- Seifert, F. (1970): Das petrogenetische P_{H_2O} - T - Netz des Systems $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ im Druck - Temperatur - Bereich 0 - 7 kb, 400 - 1250° C. Habilitationsschrift; Abt. Geowissenschaften. Ruhr - Universität Bochum/11 - 43.
- Shepherd, E.S. + Rankin, G.A. (1909): The Binary System of Alumina with Silica, Lime and Magnesia, Am. Jour. Sci. 4th ser., Vol. 28/ 293 - 333.
- Storre, B. (1970): Stabilitätsbedingungen Grossularführender Paragenesen im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$. Contr. Miner. Petrol. 29/ 145 - 162.
- Strens, R.G.J. (1968): Reconnaissance of the prehnite stability field. Mineral. Mag. 36/ 864 - 867.
- Suwa, Y.; Tamai, Y. + Naka, S. (1967): Stability of synthetic andradite at atmospheric pressure. Amer. Mineral. 61/ 26 - 28.

- Turnock, A.C. (1961): Preliminary Results on Melting Relation of Synthetic Pyroxenes on the Diopside-Hedenbergite Join. Carnegie Institution, Washington, Year Book 61/ 82.
- Winchell, H. (1958): The composition and physical properties of garnets. Amer. Miner. 43/ 595 - 600.
- Windom, K.E. + Boettcher, A.L. (1976): The effect of reduced activity of anorthite on the reaction grossular + quartz = anorthite + wollastonite: a model for plagioclase in earth's lower crust and upper mantle. Amer. Mineral. 61/ 889 - 896.
- Winkler, H.G.F. (1958): Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone (Teil 1). Geochim. Cosmochim. Acta 13/ 42 ff.
- Yoder, H.S.Jr. (1950): Stability Relations of Grossularite. Journ. Geol. 58/ 221 ff.

D A N K S A G U N G

Besonderen Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. H. G. Huckenholz. Er regte diese Arbeit an und stellte Arbeitsraum und Geräte am Mineralogisch - Petrographischen Institut zur Verfügung. Er half mit seiner großen Erfahrung durch immer neue Anregungen bei der Durchführung.

Den Kollegen am Institut bin ich für viele fruchtbare Diskussionen dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre finanzielle Unterstützung.

LEBENS L A U F

Name	<u>Werner</u> , Georg Lindhuber
Geboren am	20. September 1941
in	München
Eltern	Georg Lindhuber, DB - Beamter Maria Lindhuber, geb. Amann
Schulen	1948 - 1953 Volksschule in München 1953 - 1962 Oberrealschule in München
Studium	WS 1962/63 - SS 1965 Mathematik/Physik (f. mittl. Lehramt) an der Universität München WS 1965/66-WS 1970/71 Mineralogie an der Universität München 1969 Vordiplom 1971 Diplom 1971 - 1976 wissenschaftlicher Mitarbeiter 1976 - dto. Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten. Seit 1972 Arbeit an der Dissertation.
Heirat	1966, Heidemarie Lindhuber, geb. Reinhold
Kinder	Michaela, geb. 1967; Mathias, geb. 1974

